

*Journal für praktische
Chemie*

Tome 133/134

Volume 85

Berlin 1932

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

B A N D 2 4 1



1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH

JOURNAL *CPm 127*
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON
J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER†, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW



GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

B A N D 133

MIT 9 FIGUREN IM TEXT



1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Auf-
sätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“
bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung
Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt zu Band 133

(Neue Folge)

Heft 1—2

(Januar 1932)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.	
H. Berger: Die Ausführung der Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Mit 5 Figuren	1
Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate, XXXIV. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure und 2-Phenyl-4'-amino-chinolin	18
Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität zu Prag.	
Roderich Graf: Über das 2-Methyl-5-amino-pyridin und seine Derivate	19
Roderich Graf: Über die 4,6-Dichlor- und die 4,5,6-Trichlor-picolinsäure	36
Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.	
Alfons Schloemer: Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen	51
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
R. Stollé: Über Mercaptotetrazole. (Nach Versuchen von A. Strittmatter)	60

Heft 3—4

(Februar 1932)

Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.	
Ludwig Anschütz und Hans Walbrecht: Über den Mechanismus der Einwirkung von Aroxy- und Alkoxy-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin	65

	Seite
Ludwig Anschütz: Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft	81
Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.	
J. Bredt u. M. de Souza: Über stereoisomere Camphenitrilsäuren, sowie über cis- und cis-trans-Camphenitrilsäure-dinitrile und deren Reduktionsprodukte: cis- und cis-trans-bis-amino-methyl-Camphocane	84
J. Bredt: Über den Mechanismus der Umlagerung von Carboxyderivaten der Camphersäure	87
J. Bredt: Zur Geschichte der Konstitution der Camphersäure und deren Ester	92
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.	
Otto Neunhoffer: Über die Synthese und die Nitrirung des Phenylcyclohexans	95
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag, landwirtschaftliche Abteilung Tetschen-Liebwerd.	
Alfred Eckert und Adolf Marzin: Über Stärke	110
Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John und Emil Andraschko: Chinolinderivate, XXXV. Synthese 2-phenylierter 2'-i-Propyl-4'-oxy-5'-methyl-4-chinoline	114
Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure	120
F. Mauthner: Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol	126

Heft 5

(März 1932)

K. H. Slotta: Zur Gewinnung von 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd	129
Mitteilungen aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.	
Helmuth Scheibler, Willy Beiser und Walter Krabbe: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs. V.: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetal	131

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg. K. v. Auwers und H. Brink: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (VII): Über ungesättigte Ketoxime (III)	154
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen. O. H. Schaaf: Über die Nitrierung des p-Isobutyl-phenols	173

Heft 6—8

(März 1932)

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag. Hanns John: Chinolinderivate, XXXVI. Derivate der 3,4-Dihydro-1,2-naphthaeridin-carbonsäure-14	177
Hanns John: Chinolinderivate, XXXVII. 3,4-Dihydro-1,2-naphthaeridin-amin-14	187
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie des Pädagog. Hertzen-Instituts zu Leningrad. J. Salkind und V. Teterin: Über die Einwirkung von Brom auf ein Glykol der Äthylenreihe	195
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. W. Dilthey und H. Steinborn: Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit Aldehyden. (Die Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome. VII)	219

Heft 9—10

(April 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen. Alfons Schloemer: Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen, II	257
Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag. Hanns John: Chinolinderivate, XXXVIII. Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren	259
Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule zu Dresden. A. Heiduschka und W. Biethan: Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von Fehlingscher Lösung	273
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung. Heinrich Rheinboldt und Alfred Luyken: Dioxan und organische Jodide. III. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans. Mit 4 Figuren	284

	Seite
Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.	
Ernst Müller und Curt Hünig: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Di- und Trichloräthylen	289
Ernst Müller und Otto Roser: Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Butadien	291

Heft 11—12

(April 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen. F. Adickes, W. Brunnert, O. Lückner u. G. Schäfer: Über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säureester. (VI. Mitteilung)	805
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung. Heinrich Rheinboldt und Friedrich Mott: Über die thermische Dissoziation der Alkylthionitrite. III. Mitteilung über Thionitrite	828
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln. Heinrich Berger: Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure	831
Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag. Hanns John: Chinolinderivate, XXXIX. Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinolins	850
Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg. K. Brand und F. Strache: Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen. (18. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen)	855
Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G., Miltitz bei Leipzig. Otto Zeitschel und R. Eck: I. Über das Vorkommen von l-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl	865
Otto Zeitschel und Harry Schmidt: II. Über das 4 ₁ -Dehydro isopulegol aus Citral	870
Otto Zeitschel u. Karl Todenhöfer: III. Über einen neuen festen d,l-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl	874



Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Köln

Die Ausführung der Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Von H. Berger

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 8. November 1931)



6-12

Wenn man das Buch von Böttius über „die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs“¹⁾ liest, hat man den überzeugenden Eindruck, daß die Ausführung der Mikrokohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung immer nur wenigen, besonders dafür Beantagten vorbehalten bleiben wird. Für die Ausbildung der Studierenden und für die überwiegende Mehrzahl der Chemiker kommt ihre Anwendung nicht in Frage. So hat denn auch Wieland in der letzten Auflage des Gattermann-Wieland, „Die Praxis des organischen Chemikers“ nur die Makrobestimmung beschrieben. Da aber der Makrobestimmung eine Reihe von Nachteilen anhaften, werden in Zukunft die sogenannten Halbmikromethoden wohl immer mehr in Aufnahme kommen. Diese erfordern nur wenig (25—35 mg) Substanz, keine besondere Waage und eine viel kürzere Zeit.

Eine größere Verbreitung haben diese Methoden durch ihre Aufnahme in das „Organisch-chemische Praktikum“ von Orthner und Reichel²⁾ gefunden. Im Kölner chemischen Institut wurden diese Arbeitsweisen ins Praktikum eingeführt, jedoch mit durchaus wechselndem Erfolg. Es wurden daher zuerst einige Abänderungen versucht, um die Methode zu einer durchaus zuverlässigen zu gestalten. Ein voller Erfolg wurde

¹⁾ Verlag Chemie 1931.

²⁾ Verlag Chemie 1929.

jedoch nicht erzielt. Die Heizung des Rohres auf 400° geschah elektrisch, da sich so die Temperatur viel leichter konstant halten ließ, als es bei dem stets wechselnden Gasdruck eines Instituts möglich ist. Die Energieaufnahme eines solchen Ofens ist sehr gering. Er kann leicht selbst hergestellt oder von der Firma Gräfenberg u. Co.¹⁾ bezogen werden. Um eine Temperatur von 400° zu erzielen, braucht man bei 125 V Spannung 7,60 m Chromnickelband von 0,65 mm Dicke und 1 mm Breite. Einzelheiten sind weiter unten mitgeteilt bei der Beschreibung eines Ofens für etwa 750°. Statt des beiderseits offenen Verbrennungsrohres wurde ein Rohr mit Schnabel verwandt und ein Kupferdraht in den Schnabel gelegt, genau so, wie es später beschrieben wird.

Die Absorptionsapparate

Für die Absorption des Wassers dient ein den Blumenschen Absorptionsgefäßen für die Mikrobestimmung nachgebildeter Apparat. Da aber die Wassermengen bei der Halbmikromethode etwas größer sind, so daß nach 3—4 maliger Benutzung das Calciumchlorid zusammenbackt und dadurch der Durchgang der Gase behindert wird, wurde eine gut wirksame Änderung getroffen, die das Gewicht des Apparates nur ganz unbedeutend vergrößert. Der eine Schliffstopfen bekommt einen Boden mit einem feinen Loch, auf das ein Capillarrohr geschmolzen ist. Die Fig. 1 macht die Verhältnisse deutlich und gibt auch die Größenmaße des Apparates an. Der Stopfen bildet so einen Wassersack, und die Füllung ist wenigstens 10—12 mal zu gebrauchen. Statt dieses Wassersackes kann man auch nach dem Vorschlag von Sucharda und Bobranski²⁾ den Anfang der Calciumchloridfüllung durch mit Calciumchlorid imprägnierten Bimsstein ersetzen.

Für die Absorption der Kohlensäure wird allgemein Natronkalk empfohlen. Dieser ist auch recht gut brauchbar, wenn, wie es im Praktikum meist der Fall ist, die Analysen alle kurz nacheinander erledigt werden. Liegen aber, wie bei

¹⁾ Köln-Nippes, Florastr. 67. Preis etwa 40 M.

²⁾ „Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen usw.“ Vieweg & Sohn, Braunschweig 1929, S. 16.

Doktorarbeiten, mehrere Tage zwischen zwei Analysen, so ist jedesmal eine Neufüllung notwendig. Es wurde daher zunächst wieder Kalilauge benutzt. Durch Anbringung von Schliffen wurde der Bender & Hobeinsche Absorptionsapparat so umgestaltet, daß er die Wägung in mit Sauerstoff gefülltem Zustand erlaubte.

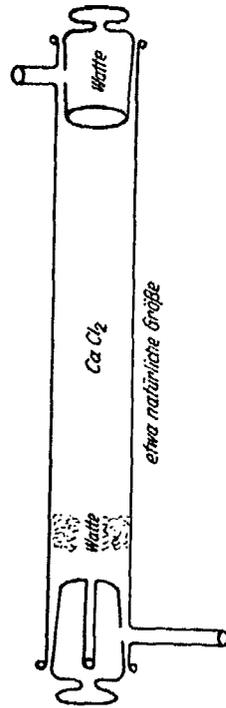


Fig. 1

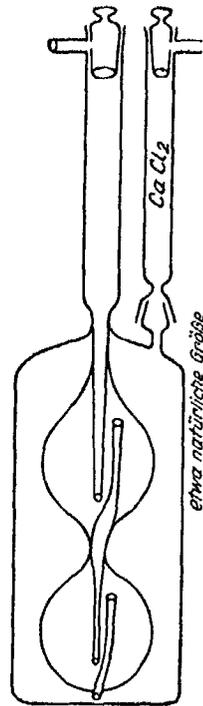


Fig. 2

Das Entleeren und Neufüllen der Apparate mit Kalilauge ist aber ziemlich lästig.

Boëtius macht in seinem eingangs erwähnten Buche auf den Askarit oder Natronasbest, ein amerikanisches Präparat zur Aufnahme der Kohlensäure aufmerksam. Dieses Material ist dazu sehr gut geeignet. Das amerikanische und selbst hergestellte Material ist grau bis schwarz und wird bei

der Benutzung weiß, so daß man am Aussehen schon erkennen kann, wie weit die Füllung verbraucht ist. Die Firma Merck in Darmstadt stellt jetzt auch Natronasbest her, der ebensogut absorbiert, aber von vornherein weiß ist. Der verbrauchte Anteil unterscheidet sich in seinem Aussehen nur sehr wenig vom unverbrauchten. Eines dieser Präparate wird nun wieder in ein beiderseitig durch Schiffe verschlossenes Rohr gefüllt, das man sich aus einem U-Rohr passender Größe mit eingeschlifenen Stopfen leicht selbst machen kann. Über den Natronasbest kommt eine dünne Schicht Watte, dann etwa 2 cm Calciumchlorid, zum Abschluß nochmals Watte. Die Verwendung von Askarit ist die bequemste und gestattet auch eine mehrtägige Pause in den Verbrennungen ohne Neufüllung.

Zur Verbrennung braucht man etwa 25—35 mg Substanz, die im Platinschiffchen abgewogen werden. Wenn die Analysen-

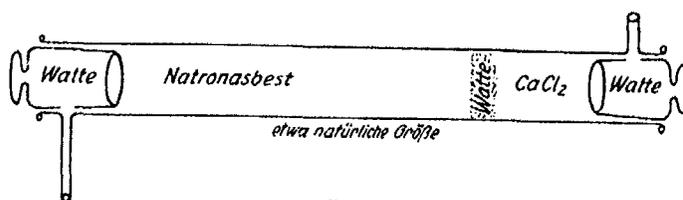


Fig. 3

waage gut ist, ist die Anwendung der Schwingungsmethode überflüssig. Bei Waagen, deren Güte zweifelhaft ist, genügt es, die Substanz nach der Schwingungsmethode zu wiegen. Über die Bedeutung der Wägefehler lese man bei Sucharda und Bobranski (S. 28) nach.

Mit einer so ausgerüsteten Apparatur wurden im Laufe von $\frac{3}{4}$ Jahren viele Analysen gemacht. Während die Wasserwerte fast stets zuverlässig waren, streuten die Kohlenstoffwerte gelegentlich ohne erkennbaren Grund. Sie wurden entweder eine Zeitlang zu hoch, um dann während der folgenden Zeit zu niedrig zu bleiben. Wenn man durch das Rohr Sauerstoff bei 400° schickte, nahm das Kohlensäureabsorptionsgefäß stets zu, ohne daß Substanz im Rohr war. Nach etwa 6 Stunden war die Kohlensäureabgabe beendet. Wurde nun eine

Substanz verbrannt, so fehlten bei der ersten Analyse einige Prozente Kohlenstoff. Von der zweiten ab war wieder alles in Ordnung. Ähnliches hat auch Boëtius bei der Untersuchung des Bleidioxyds beobachtet und in seinem Buche über die Fehlerquellen bei der organischen Mikroanalyse mitgeteilt. Warum und wodurch die Rohrfüllung sich so merkwürdig verhielt, ist nicht vollkommen aufgeklärt worden. Vielleicht ist der Grund in folgendem zu finden: Der Mangandioxyd-Bleidioxyd-Kontakt kann seine Indifferenz gegen Kohlensäure nur dann behalten, wenn er nicht wesentlich über 400° erhitzt wird. Nun wurde bei manchen Analysen auch bei langsamem Verbrennen beobachtet, daß der Kontakt bei der Berührung mit den Sauerstoff-Substanzdämpfen in helle Glut geriet. Dadurch wird das Bleisuperoxyd geschädigt, so daß es Kohlendioxyd aufnimmt. Eine genaue Kohlenstoffbestimmung ist so unmöglich. Diese Unsicherheit veranlaßte mich, wieder zur normalen Rohrfüllung mit Kupferoxyd und Bleichromat zurückzukehren. Zur sicheren Verbrennung erfordert der Kupferoxyd-Bleichromatkontakt etwa 700° , der Ofen muß also für diese höhere Temperatur eingerichtet sein. Da aber für die Stickstoffbestimmung die hohe Temperatur ohnehin erforderlich ist, erwächst aus diesem Nachteil ein Vorteil; man braucht nicht zwei besondere Öfen für Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits und Stickstoff andererseits, sondern kommt bei Anwendung der unten beschriebenen Einrichtung mit einem Ofen für alle Bestimmungen aus.

Der Ofen

Auf ein Nickelrohr von 28 cm Länge, 15 mm Weite und 1 mm Wandstärke wickelt man unter Verwendung von Glimmer als Isolationsmaterial 3,25 m eines Chromnickelbandes von 0,65 mm Dicke und 1 mm Breite. Zur sicheren Zuleitung des Stromes mißt man für jedes Ende 40 cm mehr ab, die zweimal zusammengelegt und verdreht werden, so daß 10 cm Heizband von der vierfachen Stärke die Zuleitung bilden. Die Wicklung kann man mit Rohrschellen aus Nickelblech oder einfacher mit 1 mm starkem Chromnickeldraht festwürgen. Man beginnt mit der Wicklung etwa 0,5 cm vom Rohrende und hört 5 cm vor dem anderen Ende auf. Die Wicklung

wird mit zwei Lagen Asbestpapier umgeben; ferner ist mittels zweier Eisenscheiben ein Schutzmantel von 24 cm Länge und 40 mm Durchmesser aufgezogen; dazu eignet sich das Rohr, das zur Installation von Kraftstromleitungen Verwendung findet. Man kann aber auch eine dicke Asbestschnur um den Ofen wickeln und die Unebenheiten mit einer Mischung aus Asbestmehl und Wasserglas glattstreichen. Schöner und besser ist der Schutzmantel. Gegen Rost wird er durch Bekleben mit Asbestpapier und Wasserglas geschützt. Nachdem man einige Glasperlen auf die Zuleitung geschoben und mittels kleiner Klemmen die isolierte Kupferlitze angeschlossen hat, ist der Ofen für die Stickstoffbestimmung fertig. Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ist noch eine Hohlgranate nötig, um das Bleisuperoxyd auf der günstigsten Temperatur zu halten.¹⁾ Die Hohlgranate ist 5 cm lang und hat einen Durchmesser von 50 mm. Sie ist aus Messing angefertigt. Die Lötung wird mit Hartlot vorgenommen. Boëtius gibt auf S. 68 seines Buches die entsprechenden Winke. Für die Füllung der Hohlgranate nimmt man am besten Dekalin. Durch die Wärmeleitung des Nickelrohres wird das Dekalin in schwachem Sieden erhalten. Zur Vermeidung von Strahlungsverlusten beklebt man die Granate mit Asbestpapier und Wasserglas.²⁾

Die Vergasung der Substanz geschieht mit einem kleineren Ofen, der auf dem Verbrennungsrohr hin und her geschoben werden kann. Ein 65 mm langes, 15 mm weites und 1 mm starkes Nickelrohr wird mit einer doppelten Schicht aus gutem Glimmer umgeben und dieser mit einer Rohrschelle aus Nickelblech festgehalten. Gleichzeitig klemmt man mit letzterer den

¹⁾ Vgl. dazu die Arbeiten von J. Lindner in den Berichten. Letzte Mitteilung: Ber. 64, 1560 (1931).

²⁾ Weygand lehnt in seinem ausgezeichneten Buche „Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie“ (Akad. Verlagsges. Leipzig 1931), das mir erst während der Drucklegung dieser Arbeit zugänglich wurde, diese Dubskysche Art der Beheizung der Hohlgranate ab. Seine Einwände sind nur stichhaltig bei Gasbeheizung des Rohres. Wie genaue Messung mit einem Thermoelement zeigte, ist die Temperatur des PbO_2 vollkommen konstant und liegt bei dem Siedepunkt der Granatflüssigkeit.

Anfang der Wicklung fest. Diese besteht aus 3,60 m desselben Heizbandes wie oben. Es wird so aufgewickelt, daß etwa anderthalb Lagen gebraucht werden. Die beiden Lagen werden natürlich durch Glimmer getrennt. Das Ende der Wicklung wird wieder durch eine Rohrschelle aus Nickelblech gehalten. Messing hat sich bei diesem Teil der Verbrennungsöfen nicht bewährt, da es zu schnell verbrennt. Zur Wärmeisolierung nach außen wird die Spule mit Asbestschnur umwickelt und gleichzeitig damit eine Aufhängevorrichtung aus Draht befestigt. Die ganze Spule wird dann noch mit einem Kitt aus Asbestmehl und Wasserglas glattgestrichen, so daß nur die Schrauben der Rohrschellen für den Anschluß freiliegen. Bei voller Belastung werden mit dieser Spule 950° erreicht. Da diese Temperatur nur ganz selten nötig ist, wird noch ein Widerstand von etwa 50 Ohm und 2 Amp. auf die Grundplatte montiert und vorgeschaltet. Der Ofen wird durch eine gewöhnliche Kühlerklammer an ein Stativ geklemmt, auf dessen Grundplatte die elektrische Einrichtung montiert ist. Über dem Ofen befestigt man außerdem einen kräftigen Messingstab, an dem der Vergasungssofen hängt, um ein Durchbiegen des Verbrennungsrohres zu verhindern. Die Einzelheiten gehen aus der Skizze (Fig. 5) und der Fig. 4 mit genügender Deutlichkeit hervor.

Das Rohr und seine Füllung

Das Rohr aus Supremaxglas ist 45 cm lang und hat 13–14 mm äußeren Durchmesser. An dem einen Ende hat es einen Schnabel von 3 cm Länge und 2 mm Weite. Auf einen sauberen Kupferdraht wickelt man etwas Kupferdrahtnetz, so daß der Draht im Rohre festliegt. Er soll am Schnabel herauskommen und in den Ansatz des Calciumchloridröhrchens hineinragen und so durch seine Wärmeleitung sicher das Wasser hinübertreiben. Dann gibt man etwas gut ausgeglühten reinen Asbest ins Rohr und drückt ihn fest. Nun folgt eine Schicht von 3,5 cm tadellosem Bleisuperoxyd. Die Qualität dieses Bleisuperoxyds ist für das Gelingen mancher Analysen entscheidend! Wenn man ein Handelspräparat verwendet, prüfe man unbedingt auf Freiheit von Salpetersäure. Die Farbe des Bleisuperoxyds soll fast schwarz sein.

Der von Boëtius empfohlene Bleisuperoxydasbest empfiehlt sich für die Zentigrammanalyse nicht, da bei der geringen

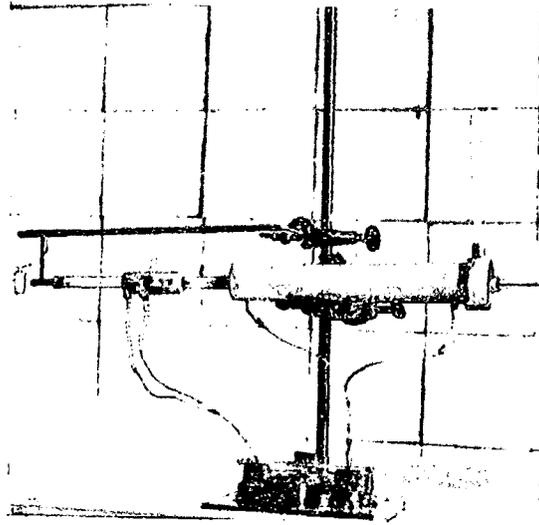


Fig. 4

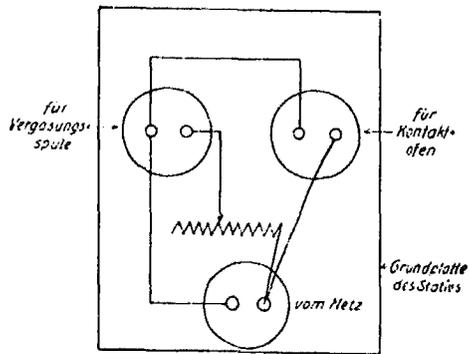


Fig. 5

wirksamen Bleisuperoxydmenge die Rohrfüllung zu oft zu erneuern wäre. Die Bleisuperoxydschicht wird mit einer ganz

dünnen Asbestschicht abgeschlossen und darauf ein Röllchen aus Silberdrahtnetz von 30 mm Länge ins Rohr geschoben. Das Silberdrahtnetz wird mit starker Salpetersäure angeätzt, gut gewaschen und ausgeglüht. Auf das Silber folgt ein Pfropfen von Platinasbest, etwa 25 mm lang. Dieser Pfropfen soll ein zu leichtes Durchströmen der Verbrennungsprodukte durch das Rohr verhindern. Bei etwa 50 mm Druck sollen nicht mehr als 5—6 ccm Sauerstoff pro Minute durch das Rohr gehen. Nun folgt eine 10—12 cm lange Schicht von drahtförmigem Kupferoxyd und Bleichromat, sodann eine etwa 7 cm lange Schicht von Kupferoxyd und als Abschluß ein 1 cm langes Röllchen aus Silberdrahtnetz.

Die Ausführung der Verbrennung

Eine Analyse kann nur dann richtig werden, wenn man sich überzeugt hat, daß beim Durchleiten von Sauerstoff durch das erhitzte Rohr die Absorptionsgefäße nicht schwerer werden.¹⁾ Das wird dann der Fall sein, wenn die letzte Analyse stimmte, oder wenn das Rohr sorgfältig ausgeglüht war.

Unter Durchleitung eines schwachen Sauerstoffstromes wird zuerst der große Kontaktofen angeheizt. Nach 10 Minuten folgt der kleine Vergasungssofen, den man vor das Platinschiffchen geschoben hat. Wenn dieser dunkle Rotglut erreicht hat, verschiebt man ihn ganz langsam in Richtung des Schiffchens und reguliert so die Verbrennung in der üblichen Weise. Die Hauptsache bei der Analyse ist stets eine geduldige Vergasung der Substanz.

Bei Substanzen, die Stickoxyde oder Ammoniak, das am Platinkontakt zu nitrosen Gasen oxydiert wird, abspalten, ist es zweckmäßig, im geschlossenen Rohr, also ohne zuerst Sauerstoff durchzuleiten, zu verbrennen. Die Stickoxyde werden dann schon an dem glühenden, durch die Substanz selbst reduzierten Kupfer reduziert und das Bleisuperoxyd geschont. Wendet man diese Vorsichtsmaßnahme nicht an, so kann es

¹⁾ Man vergesse nicht, den Sauerstoff auf Abwesenheit nicht nur von Wasserstoff, sondern auch von Kohlenwasserstoffen zu prüfen. Gelegentlich erlebt man merkwürdige Überraschungen!

trotz der 3,5 cm langen Bleisuperoxydschicht vorkommen, daß nitrose Gase im Calciumchlorid- oder Natronasbestgefäß mitgewogen werden. Mit Diphenylaminschwefelsäure ließ sich nämlich häufig, besonders bei schneller Verbrennung, starke Blaufärbung nachweisen. Als Testsubstanz verwende man Harnsäure! Diese vereinigt alle Untugenden in sich.

Der Rest der Verbrennung erfolgt in üblicher Weise. Es hat sich ergeben, daß wirklich keine besondere Vorsicht nötig ist, um richtig zu verbrennen. Wir haben die Apparatur nun auch schon wieder $\frac{1}{2}$ Jahr in Betrieb. Es haben sich keine Schwierigkeiten gezeigt, was ja auch bei der seit Jahrzehnten bewährten Rohrfüllung nicht anders zu erwarten war.

Einige Beleganalysen:¹⁾

Substanz	Einwaage mg	Berechnet		Gefunden	
		% C	% H	% C	% H
Acetanilid	35,3	71,08	6,71	71,00	6,89
„	43,2	71,08	6,71	70,95	6,90
Phenylacetamid	30,5	71,08	6,71	71,10	6,80
„	32,2	71,08	6,71	71,06	6,79
Harnsäure	35,7	35,7	2,4	35,87	2,79
„	31,8	35,7	2,4	35,59	2,46
p-Phenylendiessigsäure	36,4	61,8	5,2	61,9	5,4
Isoamylhydrazinocessigsäure	31,3	52,5	10,1	52,3	10,4
Isoamylhydrazinomalonsäure	48,2	43,2	8,2	43,2	7,9
Acenaphthen	35,2	93,5	6,5	93,2	6,6
„	30,7	93,5	6,5	93,3	6,4
Retenchinon	31,6	81,8	6,1	81,7	6,2
„	32,3	81,8	6,1	81,7	6,3

Bestimmung des Stickstoffs

Die einfachste und dabei immer anwendbare Methode zur Bestimmung des Stickstoffs ist auch heute noch die Dumasche. Bei richtiger Ausführung bereitet sie nicht die geringste Schwierigkeit und ist in 35 Minuten zu erledigen.

¹⁾ Für die Ausführung zahlloser Analysen bin ich Herrn cand. chem. Hans Lingenberg dankbar.

Die Apparatur

Als Ofen nimmt man den oben beschriebenen, nur daß man die Hohlgranate abnimmt. Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas ist 45 cm lang und außen 13–14 mm weit. Am Ende ist es zu einem Schnabel ausgezogen. Zuerst füllt man ein kleines Kupferdrahtnetzröllchen ein, dann folgt eine 8–9 cm lange Schicht drahtförmigen Kupferoxyds, darauf eine 5 cm lange reduzierte Kupferspirale und zum Abschluß ein Asbesthäuschchen. Diese Füllung bleibt dauernd im Rohr. Die jetzt folgende Schicht von etwa 12 cm Kupferoxyd muß nach jeder Verbrennung teilweise ersetzt werden. Zum Füllen des Rohres und zum Mischen mit der Substanz besorgt man sich am besten 2 Glasbirnen mit konischem Hals. In der einen bewahrt man das ausgeglühte, in der anderen das verbrauchte Kupferoxyd auf. Die Birnen werden mit Korken verschlossen, die mit Aluminiumpapier umhüllt sind. Zum Füllen des Rohres stülpt man einfach den Hals der Birne über das Rohr und läßt Kupferoxyd bis zur gewünschten Höhe hineingleiten.

Die Substanz (20–30 mg) wägt man in ein Wägegläschen mit Schliffstopfen ein, das einen verjüngten Hals hat, der in das Verbrennungsrohr paßt. Andererseits muß auf das Wägegläschen auch die Kupferoxydbirne passen. Man kann dann, ohne einen Trichter zu benötigen, die Substanz mit Kupferoxyd mischen und in das Rohr füllen. Zur Bestimmung des Stickstoffs sollte man nämlich immer die Substanz gut mit Kupferoxyd mischen und sie nie aus einem Schiffchen verbrennen. Doch ist diese Unsitte kaum auszurotten.

Das Azotometer sollte den Substanzmengen angepaßt sein und nur 10 ccm fassen. Die Unterteilung in Fünfzigstel Kubikzentimeter sichert völlig ausreichende Genauigkeit.

Die Verbrennung geht in üblicher Weise vor sich.

Nach Abschaltung des Azotometers verschließt man das Rohr mit einer Kappe und läßt unter Kohlensäuredruck erkalten. Die Ablesung des Azotometers kann schon nach 10–15 Minuten erfolgen. Vom Volumen sind 2% für Kohäsion der Kalilauge an der Glaswand abzuziehen. Die Berechnung erfolgt alsdann in der üblichen Weise nach den Küsterschen Tafeln.

Einige Beleganalysen:

Substanz	Einwaage mg	Berechnet %	Gefunden %
p-Nylensäuredihydrazid	28,2	25,2	25,3
p-Nylensäurediazid!	24,7	34,4	34,3
Phenylacetamid	35,4	10,4	10,6
Harnsäure	29,8	33,3	33,4
"	27,6	33,3	33,5
Coffein	31,2	28,8	28,9
Pikrinsäure	25,2	18,3	18,4

Fast 100 Analysen verschiedener Stoffe wurden nach diesem Verfahren im hiesigen Institut ohne jede Schwierigkeit gemacht.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Darapsky für sein stetes Interesse und die rege Förderung dieser Arbeit bestens zu danken.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXXIV

Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure und 2-Phenyl-4'-amino-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 13. November 1931)

Den Methylester der in der Überschrift genannten Säure haben J. v. Braun und L. Brauns¹⁾ über das Silbersalz erhalten. — Für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Ester und Amide wurde das Säurechlorid benützt. — Das 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-hydrazid ist schwer löslich. — Das 4'-Amin wurde vorläufig nach A. W. Hofmann in einer Ausbeute von fast 80% der Theorie und durch Decarboxylierung der 2-Phenyl-4'-amino-chinolin-4-carbonsäure erlangt. — Über die Gewinnung von Derivaten der in Frage stehenden Base wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-chlorid,



20 g nach H. John²⁾ bereitete 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure (Schmp. 248°) mit 100 ccm Thionylchlorid wie früher³⁾ behandelt, liefern 24,1 g weiße Substanz.

0,3322 g Subst.: 22,1 ccm n/10-AgNO₃.⁴⁾

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{ONCl}_2$ Ber. 21,9 ccm

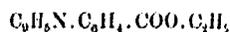
¹⁾ Ber. 60, 1256 (1927).

²⁾ Dies. Journ. [2] 131, 274 (1931).

³⁾ H. John, dies. Journ. [2] 130, 316 (1931).

⁴⁾ H. Meyer, Monatsh. 22, 109, 415 (1901).

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-äthylester,

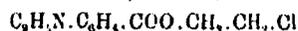


2 g Säurechlorid und 30 ccm absoluter Alkohol werden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aufarbeitung wie bei bereits mitgeteilten Versuchen angegeben. Ergebnis 1,9 g bei 85—86° schmelzende Substanz. Aus 50 ccm Äther 1,75 g farbloser Nadeln vom Schmp. 87°.

0,1527 g Subst.: 7,3 ccm N (18°, 744 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 5,49 Gef. N 5,38

Der Äthylester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure- β -chlor-äthylester,

4 g Säurechlorid und 4 g β -Chloräthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt. Eingießen in Eiswasser. Alkalisieren mit Soda und Waschen liefern 3,7 g Substanz vom Schmp. 96° und 0,4 g Säure. Aus 100 ccm Äther kommen weiße, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 98°.

0,1723 g Subst.: 6,8 ccm N (19°, 740 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}$ Ber. N 4,51 Gef. N 4,41

0,2621 g Subst.: 0,1175 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Cl}$ Ber. Cl 11,25 Gef. Cl 11,09

Die Löslichkeit des Esters ist der des oben beschriebenen gleich.

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-n-propylester,



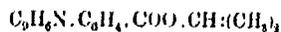
2 g Säurechlorid und 30 ccm absoluter n-Propylalkohol werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ergebnis: 2,2 g Substanz vom Schmp. 70—72°. Aus 50 ccm Äther 2,1 g farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 72°.

0,1923 g Subst.: 8,8 ccm N (17°, 736 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 5,21 Gef. N 5,09

Der n-Propylester löst sich wie die vorstehend genannten.

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-i-propylester,



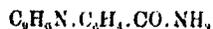
Nach 3stündigem Erwärmen von 2 g Säurechlorid mit 30 ccm i-Propylalkohol 1,7 g Substanz vom Schmp. 73 bis 74° und 0,2 g rückgewonnene Säure. Aus 50 ccm Äther 1,6 g farbloser Nadeln vom Schmp. 75°.

0,2112 g Subst.: 9,7 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_2$ Ber. N 5,21 Gef. N 5,11

Der Ester löst sich wie die früheren.

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-amid,



3 g Säurechlorid, mit 50 ccm eiskühlem, konz. Ammoniak verrieben, liefern nach Waschen und Trocknen 2,7 g Substanz vom Schmp. 233—234°. Umkrystallisation aus 300 ccm Chlorbenzol ergibt haarförmige Krystalle vom Schmp. 234°.

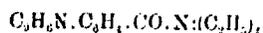
0,1968 g Subst.: 18,8 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,34

Das Säureamid löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer, etwas leichter in der Hitze.

Chlorhydrat: feine, in der Hitze leicht lösliche Nadeln. Sulfat: Prismen. Nitrat: haarförmige, leicht lösliche Krystalle. -- Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung meist in Rosetten angeordnete, Kaliumchromat haarförmige, Kaliumferrocyanid kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abcheidung starker Prismen. Das Pikrat kommt in nadelförmigen, kleinen Krystallen.

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-diäthylamid,



5 g Säurechlorid und 2,6 g Diäthylamin in 50 ccm Benzol 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, ergeben 3,9 g Substanz vom Schmp. 95—100° und 1,3 g Säure. Lösen der 3,9 g in n/10-Salzsäure, Filtration der Lösung und Alkalisieren mit Ammoniak erhöhen den Schmelzpunkt auf 110—112°. Umkrystallisation aus 60 ccm 70 prozent. Alkohol liefert große Nadeln, die scharf bei 112° schmelzen.

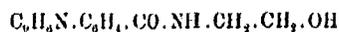
0,2357 g Subst.: 23,9 ccm N (19°, 742 mm).

 $C_{10}H_9ON_2$ Ber. N 9,14 Gef. N 9,01

Das Diäthylamid ist mit Ausnahme von Äther und Petroläther in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Chlorhydrat: kleine feine, prismatische, sehr leicht lösliche Nadeln. Sulfat und Nitrat sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, farblose, Kaliumchromat prismatische, schwer lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid sehr kleine, schwer lösliche Krystalle. Jod-Jodkalium scheidet aus der schwefelsauren Lösung lange, dunkle Nadeln ab. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, plattenförmigen Krystallen.

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-äthanolamid,



5 g Säurechlorid und 5 g β -Amino-äthylalkohol werden 2 Stunden im Pseudo-Cumolbade erhitzt. Ergebnis: 3,7 g Substanz vom Schmp. 180° und 1,4 g rückgewonnene Säure. Lösen des Produktes in n/10-Salzsäure, Filtration, Zugabe von Ammoniak erhöhen den Schmelzpunkt auf 180--182°. Durch Umkrystallisation aus 200 ccm Chlorbenzol werden farblose Nadeln erhalten. Schmp. 182°.

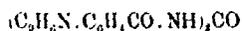
0,2103 g Subst.: 17,9 ccm N (18°, 740 mm).

 $C_{16}H_{15}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,51

Das Äthanolamid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen, aliphatischen Alkoholen, schwer in Benzol, Toluol und Xylol, leichter in Chlorbenzol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat: feine, farblose, plattenförmige, sehr leicht lösliche Krystalle. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung sehr feine, schwer lösliche, Kaliumchromat kleine Nadeln, Kaliumferrocyanid einen voluminösen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung dunkler Nadeln. Das Pikrat bildet nadelförmige Krystalle.

N,N'-Bis-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-harnstoff,



5 g Säurechlorid und 0,6 g Harnstoff werden 10 Stunden im Toluolbade erhitzt. Durch Verreiben mit 2 n/1-Soda, Waschen und Trocknen werden 3,9 g Substanz vom Schmelzpunkt 228--230° und 1,3 g Säure erlangt. Aus 30 ccm Eisessig kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 233°.

0,2008 g Subst.: 23,9 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_4$ Ber. N 10,78 Gef. N 10,62

Der Harnstoff löst sich leicht in heißem Eisessig, schwerer in Chlorbenzol und Nitrobenzol, sehr schwer in den übrigen der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat: sehr feine, lange, in der Hitze lösliche Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung feine lange, Kaliumchromat sehr kleine Nadeln, Kaliumferrocyanid einen flockigen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune, amorph erscheinende Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, rhombischen Platten.

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-hydrazid,

$C_6H_5N.C_6H_4.CO.NH.NH_2$

10 g Säurechlorid mit 2,2 g 100prozent. Hydrazinhydrat, wie früher beschrieben, behandelt und der Versuch wie angegeben aufgearbeitet, liefern 9,7 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300°. Auskochen mit 200 ccm absolutem Alkohol und Waschen mit 100 ccm heißem Alkohol und Benzol ergibt 9,2 g eines rein weißen Produktes vom Schmelzpunkt über 300°.

0,2304 g Subst.: 33 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{12}H_{13}ON_2$ Ber. N 15,96 Gef. N 15,87

Das Säurehydrazid löst sich sehr schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in 2n/1- und n/2-Mineralsäuren, fast nicht in konz. Essigsäure.

Benzyliden-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-hydrazid,

$C_6H_5N.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$

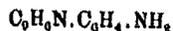
2 g Säurehydrazid werden mit 0,9 g Benzaldehyd in 50 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird abgesaugt und mit heißem Alkohol und Benzol gewaschen. Menge: 2,2 g. Schmelzpunkt über 300°. Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergibt — unter Braunfärbung 280—297—298°.

0,1743 g Subst.: 18,8 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{13}H_{17}ON_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 12,05

Die Benzylidenverbindung ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

2-Phenyl-4'-amino-chinolin,



3 g Säureamid (Schmp. 234°) werden portionsweise mit einer Lösung von 18,2 g Ätzkali und 2 ccm Brom in 400 ccm Wasser verrieben, die Aufschlämmung auf 80—90° erwärmt, hierauf 24 Stunden in Eis stehen gelassen, der Niederschlag neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 2,8 g. Schmp. 96—105°. Lösen in 100 ccm n/2-Salzsäure, Filtration und Fällen mit Ammoniak ergeben ein bei 132° schmelzendes Produkt. Aus 60 ccm 70prozent. Alkohol kommen gelbe Prismen vom Schmp. 134°. — Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit der durch Decarboxylierung der 2-Phenyl-4'-amino-carbonsäure erhaltenen, analog gereinigten Substanz läßt keine Depression beobachten.

0,1937 g Subst.: 22,0 ccm N (18°, 740 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2$ Ber. N 12,42 Gef. N 12,49

Das Amin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Essigester, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther.

Chlorhydrat: rotgelbe, große, leicht lösliche Prismen, Sulfat: sehr feine, lange Nadeln. Nitrat: sehr kleine, leicht lösliche Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallisierte Niederschläge. Jod-Jodkalium scheidet aus der schwefelsauren Lösung haarförmige Krystalle ab. Das Pikrat stellt kleine Rhomboeder dar, die bei 181° schmelzen.

Die Base löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Diese Lösung wird auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure oder Natriumnitrit dunkelgelb.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität
in Prag

Über das 2-Methyl-5-amino-pyridin und seine Derivate

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 11. November 1931)

Die von Ladenburg¹⁾ erstmalig aus dem Aldehydkollidin durch gemäßigte Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene 6-Methylnicotinsäure wurde bisher wenig bearbeitet. Da in anderem Zusammenhang (vgl. die folgende Abhandlung) die Darstellung der 5-Chlorpicolinsäure geboten war und deren Gewinnung über das durch Abbau der Methylnicotinsäure erhaltene 5-Amino-2-picolin und weiterhin über das 5-Chlor-2-picolin durch Oxydation des letzteren mittels Kaliumpermanganat möglich erschien, wurde gleichzeitig eine Reihe von Derivaten der Methylnicotinsäure einer näheren Untersuchung unterzogen.

Die Darstellung des als Ausgangsmaterial verwendeten 2-Methyl-5-äthylpyridins (Aldehydkollidins) erfolgte nach einer der Vorschriften des D.R.P. 249184²⁾, das die früher übliche Darstellungsmethode³⁾ aus Aldehydammoniak und Paraldehyd dadurch vereinfacht, daß auf die besondere Herstellung des Aldehydammoniaks verzichtet wird. Die Bildung des Aldehydkollidins erfolgt vielmehr schon durch Einwirkung von Ammoniak auf Paraldehyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen bei einer 180° nicht übersteigenden Temperatur. Wenn auch die in der Patentvorschrift angegebene Ausbeute nicht erzielt wurde, so befriedigte sie doch wegen der einfachen Arbeitsmethode.

¹⁾ Ann. Chem. 247, 42 (1888).

²⁾ Frdl. 14, 540.

³⁾ H. Meyer u. A. Staffen, Monatsh. 34, 519 (1913).

Die Oxydation des Aldehydkollidins erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Ladenburg. Kleinere Mengen mitgebildeter Isocinchomeronsäure ließen sich im weiteren Arbeitsgange leicht abscheiden. Die Isolierung der Methylnicotinsäure erfolgte über das Kupfersalz, dessen von E. Benary und H. Psille¹⁾, abweichend von Ladenburgs Befund, angegebene Zusammensetzung bestätigt werden konnte.

Während Nicotinsäure oder ihr Chlorhydrat mit siedendem Thionylchlorid glatt unter Bildung des Säurechloridchlorhydrats reagiert, zeigte das Methylnicotinsäurechlorhydrat gegen dieses Reagens ein durchaus anderes Verhalten. Bei einer wesentlich unter dem Siedepunkt des Thionylchlorids liegenden Temperatur war keine Einwirkung dieses Reagens auf das Säurechlorhydrat zu beobachten. In siedendem Thionylchlorid dagegen löste sich das Chlorhydrat unter Bildung eines intensiv grün-rotbraun fluoreszierenden Farbstoffes, auf dessen Untersuchung in dieser Arbeit nicht eingegangen wurde.

Der Abbau der Methylnicotinsäure zum 2-Methyl-5-aminopyridin wurde sowohl nach der Methode von Curtius als auch nach der von Hofmann durchgeführt. Bemerkenswert war, daß das aus dem Äthylester mittels Hydrazinhydrat dargestellte Hydrazid bei der Umsetzung zum Azid bedeutende Mengen des sekundären Hydrazids lieferte. Die Verkohlung des Azids mit verdünnter Essigsäure lieferte als Hauptprodukt das Harnstoffderivat und nur in untergeordneter Menge das Aminopicolin. In besserer Ausbeute wurde letzteres im Wege über das Urethan erhalten, das sich durch konz. Kalilauge glatt verseifen ließ. Auch der Abbau des Methylnicotinsäureamids mit Natriumhypochlorit lieferte in befriedigender Ausbeute das Aminopicolin. Dieses ist im Gegensatz zum 3-Aminopyridin nicht hygroskopisch und zeichnet sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Substanzen dieser Reihe sich im allgemeinen als schwerer löslich erwiesen und einen höheren Schmelzpunkt zeigten als die entsprechenden nichtmethylierten Substanzen.

Das aus dem Aminopicolin über die Diazoverbindung erhaltene 5-Chlor-2-picolin erwies sich als identisch mit dem

¹⁾ Ber. 57, 833 (1924).

Chlorpicolin, welches Ost¹⁾ in seiner Arbeit über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure beschrieb und durch Reduktion seines Pentachlorpicolins mit Jodwasserstoffsäure erhielt. Ferner erwies sich die durch Oxydation des 5-Chlor-2-picolins erhaltene 5-Chlorpyridin-2-carbonsäure als identisch mit der vom genannten Autor an gleicher Stelle beschriebenen Chlorpicolinsäure. Ost stellte letztere durch Reduktion einer Dichlorpicolinsäure mit Jodwasserstoffsäure dar, die er aus dem erwähnten Pentachlorpicolin durch Verseifen mit 80prozent. Schwefelsäure gewinnen konnte. Dadurch ist die bisher nur auf Grund von Analogieschlüssen²⁾ angenommene 5-Stellung der einen der beiden Hydroxylgruppen der Komenaminsäure sichergestellt (vgl. die Formelreihe der folgenden Abhandlung S. 39).

Aus dem 5-Amino-2-picolin wurden noch über die Diazoverbindung in üblicher Weise das Oxy-, Jod- und Brom-picolin dargestellt. Die beiden letzteren wurden mittels Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des Aldehydkollidins und dessen Oxydation zur 6-Methyl-nicotinsäure

Von den verschiedenen Ammoniumsalzen, welche in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak die Bildung von Aldehydkollidin aus Paraldehyd nach D.R.P. 349184 bewirken, erwies sich Ammoniumacetat am geeignetsten.

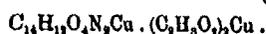
In 120 g konz. Ammoniak wurden 60 g Eisessig unter Kühlung eingetragen und mit 270 g Paraldehyd 6 Stunden im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit einem Überschuß festen Ätzkalis versetzt und das gebildete Aldehydkollidin mit Wasserdampf übergetrieben. Das ölig obenauf schwimmende Kollidin wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung zur Gewinnung des darin gelösten Kollidins in den Dampfentwickler zurückgegossen. Das

¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, 278 (1883).

²⁾ H. Meyer, Monatsh. 26, 1324 (1905); Peratoner, Gaz. chim. ital. 41, II, 627 (1911); Peratoner u. F. C. Pallazzo, Gaz. chim. ital. 36, I, 7 (1906).

von mehreren Ansätzen gesammelte Rohkollidin wurde über Stangenkali getrocknet und zweimal fraktioniert. Die Ausbeute an reinem Kollidin (Sdp. 175°) aus elf derartigen Ansätzen betrug 950 g.

Eine Lösung von 260 g Kaliumpermanganat in 13 Liter Wasser wurde mit 50 g Kollidin versetzt und unter wiederholtem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen. Zur vollständigen Entfärbung wurde noch kurz erwärmt. Nach dem Abfiltrieren und Auskochen des Braunsteins wurden die von je vier Oxydationen vereinigten Filtrate auf etwa 500 ccm eingedampft. Die Lösung wurde mit 50prozent. Schwefelsäure bis zur deutlichen Rötung von Lackmus versetzt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kaliumsulfat abgesaugt. Es war notwendig, der bei der Oxydation in geringer Menge mitgebildeten Isocinchomeronsäure durch mehrtägiges Stehen Zeit zu lassen, sich als sandiges Pulver abzuscheiden. Die von der Isocinchomeronsäure befreite Lösung wurde in der Siedehitze mit einem Überschuß von kaltgesättigter Kupferacetatlösung versetzt und die Methylnicotinsäure als giftgrünes Kupfersalz gefällt. Eine Acetylbestimmung bestätigte die von E. Benary und H. Psille gefundene Zusammensetzung



0,3978 g Subst. verbrauchten 15,55 ccm n/10-KOH (nach Freudenberg-Harder).

$2(C_7H_5O_2N)_2Cu \cdot (C_2H_5O)_2Cu$ (Ladenburg) Ber. C_7H_5O 10,09

$(C_7H_5O_2N)_2Cu \cdot (C_2H_5O)_2Cu$ (E. Benary u. H. Psille)

Ber. C_7H_5O 16,64 Gef. C_7H_5O 16,81

Das Kupfersalz wurde in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff umgesetzt und das Filtrat vom Kupfersulfid zur Trockne eingedampft. Das rohe Methylnicotinsäurechlorhydrat bildete gelbliche, in Wasser leicht lösliche Krystallkrusten. Die Ausbeute aus je vier Ansätzen betrug 150 g.

6-Methyl-nicotinsäure-methylester

Dargestellt aus dem Säurechlorhydrat und methylalkoholischer Salzsäure in üblicher Weise. Der rohe Ester erstarrt beim Stehen über konz. Schwefelsäure krystallinisch und bildet, durch Vakuumdestillation gereinigt, eine farblose, grobkrystal-

linische Masse vom Schmp. 92°. Die Substanz zeigt die bei Pyridinhomologen beobachtete Eigenschaft, in heißem Wasser schwerer löslich zu sein als in kaltem. Die kaltgesättigte wäßrige Lösung der Substanz trübt sich beim Erwärmen und scheidet den Ester ölig aus. Beim Abkühlen tritt wieder klare Lösung ein. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Ligroin und Alkohol.

0,2586 g Subst.: 0,3979 g AgJ.

$C_8H_9O_2N$ Ber. OCH₃ 20,53 Gef. OCH₃ 20,78

6-Methyl-nicotinsäure-äthylester

In eine Mischung von 47 ccm konz. Schwefelsäure und 63 ccm absolutem Äthylalkohol wurden 38 g gepulvertes, bei 110° getrocknetes Methylnicotinsäurechlorhydrat in kleinen Portionen eingetragen. Zur vollständigen Veresterung wurde noch 4 Stunden im Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Durch Neutralisieren mit konz. Sodalösung wurde der Ester ölig abgeschieden und in Chloroform aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der rohe Ester im Vakuum destilliert und ging bei 15 mm Hg bei etwa 180° als farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch über. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 27 g. Siedepunkt bei normalem Druck 222—224° unter schwacher Zersetzung (nach Emich). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, wenig löslich in Wasser.

0,1149 g Subst.: 0,1631 g AgJ.

$C_9H_{11}O_2N$ Ber. OC₂H₅ 27,28 Gef. OC₂H₅ 27,07

6-Methyl-nicotinsäure-amid

20 g Äthylester wurden mit 200 ccm konz. Ammoniak mehrere Stunden bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach einigem Stehen schied sich die Hauptmenge des Amids kristallinisch ab, der Rest konnte durch Einengen gewonnen werden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden farblose Nadelchen vom Schmp. 194° erhalten. Schwer löslich in siedendem Benzol, leichter in Toluol, leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem.

0,0339 g Subst.: 4,36 ccm N (19°, 738 mm).

$C_8H_9ON_2$ Ber. N 20,59 Gef. N 20,63

6-Methyl-nicotinsäure-hydrazid

27 g Äthylester wurden mit 13 g Hydrazinhydrat solange im Lichtbade erwärmt, bis die Flüssigkeit homogen erschien. Das rohe Hydrazid wurde durch Erhitzen in offener Schale auf dem Wasserbade vom überschüssigen Hydrazinhydrat befreit. Die Ausbeute betrug 24 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildete die Substanz farblose Krystallblättchen vom Schmp. 133—135°. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in Alkohol.

0,0801 g Subst.: 7,18 ccm N (18°, 754 mm).

$C_7H_9ON_2$ Ber. N 27,81 Gef. N 27,76

Benzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid

Eine alkoholische Lösung von 1 g Hydrazid wurde mit 1 g Benzaldehyd versetzt und einige Zeit im Lichtbade erwärmt. Beim Erkalten fiel das Benzalderivat als dicker Krystallbrei aus und bildete nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol farblose, sternchenförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 184—185°. Fast unlöslich in Wasser.

0,0284 g Subst.: 4,65 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{11}H_{13}ON_2$ Ber. N 17,6 Gef. N 18,3

o-Chlorbenzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid

Analog dargestellt. Aus Alkohol wasserklare derbe Krystalle oder farblose kugelig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 183—184°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

0,0326 g Subst.: 4,29 ccm N (16°, 735 mm). — 0,1234 g Subst.: 0,0668 g AgCl.

$C_{11}H_{11}ON_2Cl$ Ber. N 15,36 Cl 12,96
Gef. „ 15,03 „ 13,29

Vanillal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid

Scheidet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Komponenten in gelblichen Krystallkrusten ab. Aus viel heißem Alkohol nach Zusatz von Wasser farbloses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver vom Schmp. 245—246° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser.

0,0118 g Subst.: 1,52 ccm N (22°, 736 mm). — 0,0466 g Subst.: 0,0388 g AgJ.

$C_{11}H_{13}O_2N_2$ Ber. N 14,74 OCH_3 10,88
Gef. „ 14,16 „ 11,01

6-Methyl-nicotinsäure-azid

In eine stark gekühlte Lösung von 24 g Hydrazid in 160 ccm n-Salzsäure wurde unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 16 g Kaliumnitrit in 25 ccm Wasser eintropfen gelassen. Nach Zusatz fast der gesamten Menge der Nitritlösung erstarrte plötzlich die Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Nach kurzem Stehen wurde das Azid abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und scharf abgepreßt. Das Filtrat schied bei längerem Stehen in ansehnlicher Menge eine gelbliche Substanz aus, die sich bei näherer Untersuchung nicht, wie zunächst zu vermuten war, als das Harnstoffderivat, sondern als das sekundäre Hydrazid der Methylnicotinsäure (vgl. unten) erwies. Ausbeute an lufttrockenem Azid 18 g. Zur Reindarstellung wurde ein Teil mit absolutem Äther unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten und Abdunsten des Äthers hinterblieb das reine Azid als farblose Krystallmasse vom Schmp. 44--45°. Beim Erhitzen am Metallspatel verbrennt die Substanz rasch mit stark leuchtender Flamme ohne Detonation. Schon geringe Mengen des trockenen Azides reizen außerordentlich zum Nießen und bewirken starkes Brennen auf den Schleimhäuten. Die kaltgesättigte wäßrige Lösung der Substanz trübt sich beim Erwärmen, wird jedoch bei stärkerem Erwärmen wieder klar. Die gleiche Erscheinung ist beim Abkühlen der heißen Lösung zu beobachten. Das Azid ist gegen kochendes Wasser verhältnismäßig resistent und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Sek.-Di-(6-methyl-nicotinsäure)-hydrazid

Die aus der Mutterlauge des Azids nach längerem Stehen ausgeschiedene gelbliche Substanz bildete beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle fast farblose Blättchen vom Schmp. 247--250°. Löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, sehr schwer löslich in Alkohol. Durch die Stickstoffbestimmung war zunächst keine sichere Entscheidung zwischen dem Vorliegen des Harnstoffderivates oder des Dihydrazids zu treffen.

0,0247 g Subst.: 4,70 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_4$ Ber. N 20,74 Gef. N 21,02

Das inzwischen dargestellte Harnstoffderivat zeigte jedoch andere Eigenschaften, und folgende Beobachtungen bekräftigten die Vermutung, daß das Dihydrazid vorlag.

5 g der Substanz wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden unter Rückfluß gekocht und die erhaltene Lösung am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wurde ein Teil dieser Lösung mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt, die beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung entfärbt wurde. Die Hauptmenge der Lösung wurde mit Kupferacetatlösung aufgeköcht, wobei unter Stickstoffentwicklung ein grünlicher, feinkristallinischer Niederschlag ausfiel. Dieser gab sich durch sein Verhalten gegen Lauge (Abscheidung von rotem Kupferoxydul) als Cuprosalz zu erkennen und enthielt reichlich Chlor. Offenbar handelte es sich um ein Doppelsalz von Kupferchlorür mit dem Cuprosalz der Methylnicotinsäure. Bei der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung und Eindampfen des Filtrats vom Kupfersulfid hinterblieb ein Rückstand, dessen wässrige Lösung beim Erhitzen mit Kupferacetatlösung das charakteristische, giftgrüne Kupfersalz der Methylnicotinsäure lieferte. Diese Beobachtungen zeigten, daß die Substanz den Säurerest der Methylnicotinsäure in einer Gruppierung an Hydrazin gebunden enthielt, wie sie die Dihydrazide aufweisen. Die Identität der Substanz mit dem Dihydrazid wurde vollends durch die Hydrazostickstoffbestimmung bestätigt.

0,4980 g Substanz wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden lang im Sandbade unter Rückfluß gekocht und die klare Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Die eigentliche Bestimmung wurde in einem Methoxykölbehen ausgeführt, dessen Öffnung mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. Die eine Bohrung trug einen Tropftrichter, durch die andere führte ein Gasableitungsrohr. Nach dem Einfüllen von 10 ccm der Lösung wurde das in den Kolben ragende, zu einer Capillare ausgezogene Rohr des Tropftrichters mit ausgekochtem Wasser angefüllt. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wurde durch Auskochen der im Kolben befindlichen Lösung sowohl die Flüssigkeit, als auch das Gefäß luftfrei gemacht und sodann an ein mit 50 Prozent Kalilauge gefülltes Azotometer von 8 ccm Fassungsraum angeschlossen. Nach abgestellter Kohlendioxydzufuhr wurden aus dem Tropftrichter 15 ccm gesättigte luftfreie Kupfersulfatlösung zuzießen gelassen und die Flüssigkeit 15 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wurde der entwickelte Stickstoff durch Kohlendioxyd verdrängt.

0,0498 g Subst.: 4.45 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ Ber. Hydrazo-N 10,37 Gef. Hydrazo-N 10,18

6-Methyl-nicotinsäure-anilid

1 g Azid wurde durch Erwärmen mit 50 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht und mit 1,5 g frisch destilliertem Anilin versetzt. Beim Abdunsten des Äthers und Erwärmen

des Rückstandes im Lichtbade trat Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure ein, wobei die anfangs zähflüssige Masse krystallinisch erstarrte. Zur Entfernung überschüssigen Anilins wurde mit verdünnter Essigsäure verrieben, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die Substanz bildete nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 184—187°. Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,0222 g Subst.: 2,76 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{13}H_{15}ON_2$ Ber. N 13,20 Gef. N 14,00

N-[6-Methyl-(3-pyridoyl)]6-methyl-3-amino-pyridin

Aus 1 g reinem Azid und 1 g 2-Methyl-5-amino-pyridin in gleicher Weise wie oben. Das Rohprodukt wurde durch Verreiben mit Wasser vom überschüssigen Aminopicolin befreit. Aus heißem Alkohol glänzende, farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 275—277° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,0273 g Subst.: 4,70 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{15}ON_2$ Ber. N 18,5 Gef. N 19,36

2-Methyl-5-carbäthoxy-amino-pyridin

10 g lufttrockenes Azid wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Urethan grobkristallinisch ab. Aus heißem Alkohol farblose Nadeln, aus heißem Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 132—133°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol und kaltem Wasser.

0,0176 g Subst.: 1,89 ccm N (24°, 737 mm). — 0,2661 g Subst.: 0,3511 g AgJ.

$C_9H_{11}O_2N_2$ Ber. N 15,56 OC_2H_5 25,01
Gef. „ 15,50 „ 25,31

Symm.-Di-[2-methyl-(5-pyridoyl)]-harnstoff

1 g Azid wurde mit 100 ccm Wasser bis zum Verschwinden des stechenden Geruches des Azides unter Rückfluß gekocht. Dabei fiel das Harnstoffderivat als farbloser, feinkristallinischer Niederschlag vom Schmp. 285—288° (Zers.) aus. Leicht lös-

lich in verdünnten Säuren, sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. Die gesättigte Lösung in verdünnter Essigsäure scheidet die Substanz auf Zusatz von viel Natriumacetatlösung in Form kleiner Blättchen aus. Auch die Verkohung des Azids mit Essigsäure liefert als Hauptprodukt das Harnstoffderivat.

0,0259 g Subst.; 5,42 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{13}H_{14}ON_4$ Ber. N 23,14 Gef. N 23,42

Die Substanz wird bei 10stündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 130° glatt in Kohlendioxyd und 2-Methyl-5-aminopyridin-chlorhydrat gespalten.

2-Methyl-5-amino-pyridin

1. Durch Verkohung des Azids mit Essigsäure: Aus 24 g Hydrazid frisch dargestelltes, noch feuchtes Azid wurde in 60 ccm verdünnter Essigsäure (1:1) gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Stickstoff-Kohlendioxydentwicklung wurde mit Lauge neutralisiert, wobei in reichlicher Menge eine schwer lösliche Substanz ausfiel, die als Harnstoffderivat identifiziert werden konnte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, die Lösung mit konz. Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten 3,7 g Aminopicolin als gelbbraune Krystallmasse. Im Vakuum sublimierte die Substanz schon bei 80° in derben, farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmp. 95—96°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, heißem Benzol, etwas schwerer löslich in Äther, kaltem Benzol, fast unlöslich in konz. Lauge und Petroläther. Die Substanz ist im Gegensatz zum 3-Aminopyridin nicht hygroskopisch.

0,0311 g Subst.: 6,95 ccm N (18°, 755 mm).

$C_8H_8N_2$ Ber. N 25,92 Gef. N 26,04

2. Aus dem Azid über das Urethan: 34 g lufttrockenes Azid wurden mit 200 ccm absolutem Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung verkocht, der überschüssige Alkohol am absteigenden Kühler abdestilliert und das zurückbleibende rohe Urethan mit 100 ccm 40 prozent. Kalilauge durch Erhitzen im Wasserbade unter Rückfluß verseift. Nach beendeter

Reaktion hatte sich das Aminopicolin als braun gefärbte, oben auf schwimmende, ölige Schicht abgeschieden und wurde in Äther aufgenommen. Die alkalische Unterlage wurde noch wiederholt ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 21 g Aminopicolin als gelbliche, blättrige Krystallmasse.

3. Aus dem Amid durch Abbau nach Hofmann: 40 g zerriebenes 6-Methylnicotinsäureamid wurden in 800 ccm 10prozent. Kalilauge eingetragen, 285 ccm Natriumhypochloritlösung (hergestellt nach Raschig) zugesetzt, auf 80° erwärmt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten. In die erkaltete Flüssigkeit wurde unter Kühlung festes Ätzkali bis zur Sättigung eingetragen, wodurch die Hauptmenge des Aminopicolins als gelbbraune Krystallmasse ausgeschieden wurde. Nach dem Absaugen wurde die alkalische Mutterlauge mit Benzol ausgeschüttelt und das rohe Aminopicolin in siedendem Benzol gelöst. Beim Abkühlen wurden dicke, oft mehrere Zentimeter lange Krystallnadeln erhalten. Die benzolische Mutterlauge lieferte beim Einengen weitere Mengen der Substanz. Die Ausbeute an reinem Aminopicolin betrug 18 g.

2-Methyl-5-amino-pyridin-dichlorhydrat

0,5 g Methylaminopyridin wurden in einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes schieden sich nach dem Versetzen mit Äther farblose Nadeln vom Schmp. 215—218° (unter Bräunung) ab. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Äther. Das Aminopicolin bindet ebenso wie das 3-Aminopyridin zwei Mole Chlorwasserstoff.

0,1510 g Subst.: 0,2381 g AgCl.

$C_6H_{10}N_2Cl_2$ Ber. Cl 39,18 Gef. Cl 39,01

2-Methyl-5-acetyl-amino-pyridin

0,5 g Aminopicolin wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und sodann zur Trockne abgedampft. Aus Chloroform bei Zusatz von Petroläther farblose Nadelchen vom Schmp. 122—123°. Sehr leicht löslich

in Wasser, leicht löslich in Chloroform und siedendem Äther, schwer löslich in Ligroin.

0,0202 g Subst.: 8,85 ccm N (22°, 734 mm).

$C_8H_{10}ON_2$, Ber. N 18,07 Gef. N 18,54

2-Methyl-5-benzoyl-amino-pyridin

0,5 g Aminopicolin wurden in 30 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst und mit 1 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoylderivat fiel bald als gelbliche, zähflüssige Masse aus, die erst nach längerem Stehen fest wurde. Das Produkt, das hartnäckig Benzoylchlorid zurückhielt, wurde in wenig Alkohol gelöst und unter einer Glocke über Wasser bis zum Auskrystallisieren stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Äther fein verrieben und abgesaugt. Erst nach dieser Vorbehandlung gelang es, die Substanz, die beim Umkrystallisieren die Tendenz hatte, ölig auszufallen, aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz als feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 110—111° zu erhalten. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,0387 g Subst.: 4,54 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{13}H_{11}ON_2$, Ber. N 18,22 Gef. N 18,07

2-Methyl-5-chlor-pyridin

In Anlehnung an die Vorschrift von H. Erdmann¹⁾ zur Darstellung von o-Chlortoluol aus o-Toluidin wurde 2-Methyl-5-aminopyridin in salzsaurer Lösung diazotiert und mit Kupferchlorür zum 2-Methyl-5-chlor-pyridin umgesetzt.

20 g Aminopicolin wurden in 52 ccm konz. Salzsäure und 120 ccm Wasser gelöst. Nach dem Einkühlen der Lösung in einem Kältegemisch wurden noch 140 g fein zerschlagenes Eis zugesetzt und unter Rühren eine Lösung von 14 g Kaliumnitrit in 100 ccm Wasser rasch zutropfen gelassen. Die diazotierte Lösung wurde nun unter starkem Rühren zu einer mit 20 g Eis versetzten Kupferchlorürlösung, die aus 8,8 g Kupferchlorid, 4,3 g Kupfer, 37 ccm konz. Salzsäure und 8 ccm Wasser hergestellt war, gegossen. Die Abspaltung des Stick-

¹⁾ Ann. 272, 145 (1892).

stoffs trat bereits in der Kälte fast momentan ein. Das aus der salzsauren Lösung durch Übersättigen mit konz. Kalilauge in Freiheit gesetzte Chlorpicolin wurde mit Wasserdampf als leichtflüchtiges, gelbliches, in Wasser untersinkendes Öl von intensivem Pyridingeruch übergetrieben. Ausbeute 5,2 g. Durch Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten, wäßrigen Destillates konnten noch 6 g Chlorhydrat des Chlorpicolins gewonnen werden.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge des Öls durch Stehenlassen über konz. Schwefelsäure von Wasser befreit. Sdp. 163° (nach Emich). Bei starkem Abkühlen erstarrte die Substanz zu einer grobkristallinen Masse vom Schmp. 19°. Gibt mit Salzsäure ein leicht dissoziierendes Chlorhydrat. Die Eigenschaften des Ostschens Chlorpicolins stimmen mit allen des hier beschriebenen überein.

0,0798 g Subst.: 0,0887 g AgCl.

C_6H_7NCl Ber. Cl 27,8 Gef. Cl 27,5

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure

5,5 g Chlorpicolin wurden mit einer Lösung von 13,5 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser im siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach 6 Stunden war die Lösung entfärbt. Das unangegriffene Chlorpicolin wurde durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen. Nach dem Absaugen des Braunsteins wurde das Filtrat stark eingeeengt und die Chlorpicolinsäure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure als dicker, feinkristallinischer Brei ausgefällt. Ausbeute 3,4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblose, verästelte Nadelchen vom Schmelzpunkt 169—170°, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

0,4570 g Substanz verloren bei 110° 0,0502 g H_2O .

$C_6H_4O_2NCl \cdot H_2O$ Ber. H_2O 10,2 Gef. H_2O 10,9

Die Säure ließ sich ohne Zersetzung im Vakuum sublimieren und bildete dann farblose, watteähnlich verfilzte, krystallwasserfreie Nadelchen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1124 g Subst.: 0,1036 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. Cl 22,52 Gef. Cl 22,80

Da die anderen Chlorpicolinsäuren bereits bekannt sind und andere Schmelzpunkte zeigen (3-Chlorpicolinsäure 121° ¹⁾, 4-Chlorpicolinsäure 182° (Zers.)²⁾, 6-Chlorpicolinsäure sintert bei 180° , schmilzt gegen 190° , sodann Zersetzung³⁾), besteht kein Zweifel an der Identität der von Ost⁴⁾ erhaltenen Chlorpicolinsäure vom Schmp. 168° mit der hier beschriebenen, um so mehr als auch alle sonstigen Eigenschaften übereinstimmen.

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-chlorid

3 g Chlorpicolinsäure wurden in 20 ccm Thionylchlorid durch 1stündiges Erhitzen unter Rückfluß gelöst und das nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids zurückbleibende Chlorid im Vakuum destilliert. Es bildete dann eine farblose Krystallmasse vom Schmp. 94° . Im Gegensatz zu anderen Säurechloriden der Pyridinreihe ist die Substanz verhältnismäßig unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und reagiert nur träge mit Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Benzol. Zur Bestimmung des in der Carboxylgruppe substituierten Chlors wurde die Substanz in stark verdünnte Salpetersäure eingetragen, mit Silbernitratlösung versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt.

0,1750 g Subst.: 0,1424 g AgCl.

$C_5H_4ONCl_2$ Ber. Chlorid-Cl 20,15 Gef. Chlorid-Cl 20,18

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester

Aus der Säure durch Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure oder über das Chlorid durch Umsetzung mit Methylalkohol. Aus verdünntem Methylalkohol farblose Nadelchen vom Schmp. $85-87^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser.

0,0992 g Subst.: 0,1285 g AgJ.

$C_7H_8O_2NCl$ Ber. OCH_3 18,09 Gef. OCH_3 18,22

¹⁾ R. Graf, dies. Journ. [2] 133, 50 (1932).

²⁾ H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2202 (1928).

³⁾ E. Fischer, C. Hess u. A. Stahlschmidt, Ber. 45, 2461 (1912).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 27, 284 (1883).

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-phenylester

Aus dem Chlorid und trockenem Phenol durch Erhitzen in benzolischer Lösung. Nach dem Ausschütteln des überschüssigen Phenols mit verdünnter Lauge wurde der beim Abdunsten der benzolischen Lösung zurückbleibende rohe Ester durch Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton unter Zusatz von Tierkohle als farblose Nadelchen vom Schmp. 92° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1691 g Subst.: 0,1041 g AgCl.
 $C_{11}H_9O_2NCl$ Ber. Cl 15,18 Gef. Cl 15,23

5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-amid

Aus dem Methylester mit alkoholischem Ammoniak. Farblose, feine Nadelchen vom Schmp. 200—201°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

0,0254 g Subst.: 4,95 ccm N (23°, 733 mm).
 $C_6H_6ON_2Cl$ Ber. N 22,51 Gef. N 22,18

2-Methyl-5-brom-pyridin

In eine stark gekühlte und mit Eis versetzte Lösung von 7 g Aminopicolin in 100 ccm 20prozent. Schwefelsäure wurde unter Rühren eine Lösung von 5 g Kaliumnitrit in 40 ccm Wasser zutropfen gelassen. Die diazotierte Lösung wurde rasch zu einer Lösung von Kupferbromür (aus 7 g Kupfersulfat, 23 g Kaliumbromid, 6 g Kupferspänen, 7 g Schwefelsäure und 60 ccm Wasser) zugesetzt, wobei sofort stürmisch Stickstoff abgespalten wurde. Nun wurde stark alkalisch gemacht und das Brompicolin mit Wasserdampf als leicht flüchtiges, beim Abkühlen erstarrendes Öl übergetrieben. Die Substanz schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei 32°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Besitzt mäßig starken Pyridingeruch.

0,1584 g Subst.: 0,1784 g AgBr.
 C_6H_7NBr Ber. Br 46,75 Gef. Br 46,58

5-Brom-pyridin-2-carbonsäure

Erhalten durch Erhitzen von 1 g Brompicolin mit einer 0,5prozent. Lösung von 2 g Kaliumpermanganat am Wasser-

bade. Das Filtrat vom Braunstein schied nach dem Einengen bei Zusatz von verdünnter Salzsäure die 5-Brompicolinsäure feinkristallinisch ab. Aus heißem Wasser farblose Nadelchen vom Schmp. 175°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

0,1374 g Subst. verbrauchten 6,85 ccm $n/10$ -KOH ($f=1,00$).
 $C_5H_4O_2NBr$ Ber. Mol.-Gew. 201,9 Gef. Mol.-Gew. 200,6

2-Methyl-5-jod-pyridin

5 g Aminopicolin wurden in einer Mischung von 30 ccm Wasser und 13 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die stark gekühlte Lösung wurde mit 35 g Eis versetzt und unter Rühren eine Lösung von 3,5 g Kaliumnitrit in 25 ccm Wasser zutropfen gelassen. Die diazotierte Lösung wurde rasch in eine wäßrige konz. Lösung von 10 g Kaliumjodid gegossen. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung fiel ein braunes, krystallines Produkt aus, das sich als durch etwas freies Jod verunreinigtes Jodpicolinjodhydrat erwies. Lösung samt Niederschlag wurden zur Bindung des Jods mit etwas Bisulfidlösung versetzt, mit Sodalösung alkalisch gemacht und destilliert. Dabei ging das Jodpicolin als farbloses Öl über, das schon im Kühlrohr erstarrte. Bei niedrigerer Temperatur im Vakuum sublimiert bildete die Substanz farblose, stark lichtbrechende, derbe Krystalle von schwachem Pyridingeruch. Schmp. 48—49°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton, verdünnten Säuren, sehr wenig löslich in Wasser, leicht flüchtig mit Wasserdampf.

0,1275 g Subst.: 0,1359 g AgJ.
 C_5H_6NJ Ber. J 57,9 Gef. J 57,6

2-Methyl-5-jod-pyridin-jodhydrat

Das bei der Darstellung des Jodpicolins ausfallende Produkt konnte auch durch Versetzen einer Lösung des Jodpicolins in verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von Kaliumjodid erhalten werden. Dabei fiel ein schwerer pulveriger Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser lange, farblose Nadeln vom Schmp. 235—238° lieferte. Alkali setzte das Jodpicolin unverändert wieder in Freiheit. Durch Lösen in heißem Wasser, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und

Zusatz von Silbernitratlösung wurde das am Stickstoff gebundene Jod bestimmt.

0,1802 g Subst.: 0,1249 g AgJ.

$C_5H_7NJ_2$ Ber. Jodhydrat-J 36,59 Gef. Jodhydrat-J 37,4

5-Jod-pyridin-2-carbonsäure

Erhalten durch anhaltendes Sieden von 1,7 g Jodpicolin mit einer 0,5prozent. Lösung von 2,5 g Kaliumpermanganat. Das Filtrat vom Braunstein schied nach dem Einengen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die Jodpicolinsäure als feinkrystallinischen Niederschlag ab. Aus viel heißem Wasser große, dünne Blättchen vom Schmp. 188—190°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,1672 g Subst. verbrauchten 6,68 ccm n/10-KOH (f=1,00).

$C_5H_4O_2NJ$ Ber. Mol.-Gew. 248,9 Gef. Mol.-Gew. 250,1

2-Methyl-5-oxy-pyridin

Eine Lösung von 1 g Aminopicolin in 60 ccm n-Schwefelsäure wurde mit der berechneten Menge Kaliumnitritlösung diazotiert und verkocht. Sodann wurde die gelbe Lösung alkalisch gemacht, die sich dabei intensiv rot färbte, und stark eingeengt. Das Oxypicolin wurde nun mit Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt, die anorganischen Salze mit Alkohol ausgefällt und der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Das nach dem Abdunsten des Alkohols zurückbleibende rohe Oxypicolin wurde in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Äther in Form fast farbloser, sechseckiger Krystalle vom Schmp. 165—167° abgeschieden. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, wenig löslich in Äther.

0,0282 g Subst.: 3,22 ccm N (22°, 740 min).

C_6H_7ON Ber. N 12,85 Gef. N 12,87.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität
in Prag

Über die 4,6-Dichlor- und die 4,5,6-Trichlor- picolinsäure

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 19. November 1931)

Von den drei Monocarbonsäuren des Pyridins ist, wie bereits H. Meyer und R. Graf¹⁾ zeigten, die Picolinsäure mittels Thionylchlorid am leichtesten chlorierbar. Für die 4-Chlorpicolinsäure wurde inzwischen eine einfache Darstellungsmethode angegeben und auf ihre Bedeutung für die Darstellung 2,4-substituierter Derivate des Pyridins hingewiesen.²⁾

Es wurde nun gefunden, daß auch die Dichlor- und die Trichlor-picolinsäure, die bisher nur durch weitere Chlorierung der Monochlor-picolinsäure im Bombenrohr zugänglich waren, ausgehend von Picolinsäurechlorhydrat durch anhaltendes Sieden mit Thionylchlorid im offenen Gefäß erhältlich sind. Maßgebend für die Bildung der höher chlorierten Säuren ist das relative Mengenverhältnis des Thionylchlorids und des Picolinsäurechlorhydrats. Bei verschiedenen Ansätzen, in welchen dieses Mengenverhältnis variiert wurde, zeigte sich, daß die Ausbeute an den höher chlorierten Säuren um so besser war, je weniger Thionylchlorid auf gleiche Mengen Picolinsäurechlorhydrat angewendet wurde. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorids erklärt sich aus dem erhöhten Siedepunkt, der sich durch größere Konzentration des Gemisches ergibt.

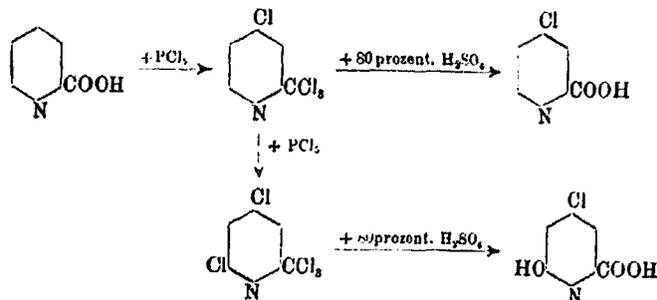
Ein endgültiger Beweis für die Konstitution der Dichlor-picolinsäure wurde durch Abbau der Säure nach Curtius zum Dichloraminopyridin und dessen Umwandlung in das Trichlorpyridin erbracht. Letzteres erwies sich bei direktem Vergleich

¹⁾ Ber. 61, 2202 (1928).

²⁾ R. Graf, Ber. 64, 21 (1931).

als identisch mit dem Trichlorpyridin, das aus dem 2,6-Dichlor-4-amino-pyridin¹⁾ erhalten werden konnte. Da dieses Dichloraminopyridin aus der Citrazinsäure über die 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure durch Abbau nach Curtius dargestellt worden war, ist die Identität der vorliegenden Dichlorpicolinsäure mit der von A. P. Sedgwick und N. Collie²⁾ auf anderem Wege erhaltenen 4,6-Dichlor-picolinsäure sichergestellt.

Siedende 80prozentige Schwefelsäure führte die Dichlorpicolinsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine Chloroxypicolinsäure über, indem das leichter bewegliche α -ständige Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wurde. Die gleiche Chloroxypicolinsäure hatte schon E. Seyfferth³⁾ bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Picolinsäure erhalten, ohne indessen ihre Konstitution erkannt zu haben. Da ferner auch die von ihm erhaltene Monochlorpicolinsäure in allen Eigenschaften mit der bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Picolinsäure entstehenden 4-Chlorpicolinsäure übereinstimmt, lassen sich die vom genannten Autor durchgeführten Umsetzungen durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:



Die Konstitution der bereits von H. Meyer und R. Graf als Mylester isolierten Trichlorpicolinsäure konnte jetzt durch Ermittlung der Stellung des β -ständigen Chloratoms sichergestellt werden. Die Isolierung der Säure aus ihrem Gemisch

¹⁾ H. Meyer u. E. Beck, *Monatsh.* 36, 731 (1915).

²⁾ *Journ. chem. Soc. London* 67, 408 (1895).

³⁾ *Dies. Journ.* [2] 34, 250 (1889).

mit Dichlorpicolinsäure gelang durch fraktionierte Destillation der Chloride und Krystallisation der Methylester auf Grund der geringeren Löslichkeit des Trichlorpicolinsäureesters. Bei der Reduktion der Säure mittels Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr bei 150° wurde eine Monochlorpicolinsäure erhalten, die bei direktem Vergleich als identisch mit der 5-Chlorpicolinsäure¹⁾ erkannt wurde. Außerdem wurden noch die Amide verglichen. Die zum Vergleich dargestellte 3-Chlorpicolinsäure zeigte vollkommen andere Eigenschaften. Da die Trichlorpicolinsäure aus der Dichlorpicolinsäure durch weitere Chlorierung hervorgeht, ist damit ihre Konstitution als 4,5,6-Trichlorpicolinsäure erwiesen. Zu ihrer Charakterisierung wurden Amid, Chlorid und Phenylester dargestellt.

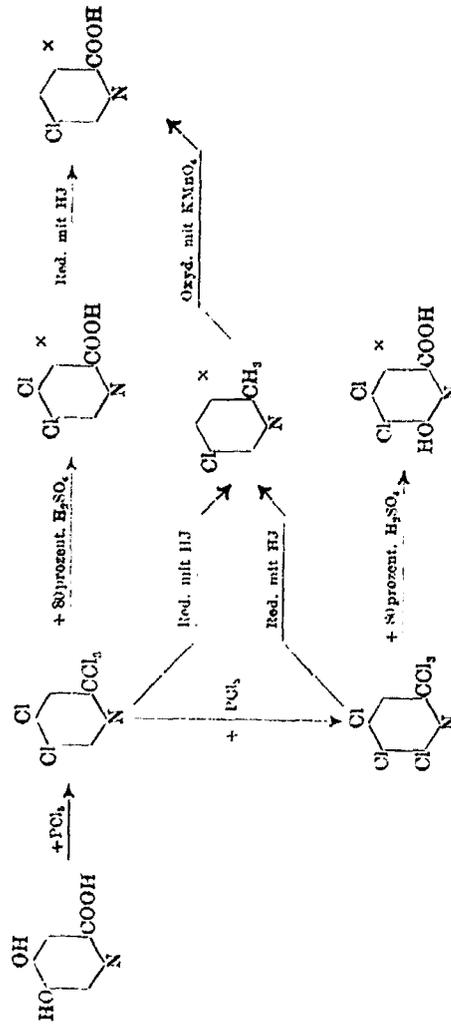
Beim Kochen der Trichlorpicolinsäure mit Jodwasserstoffsäure im offenen Gefäß wurde eine Chlorjodpicolinsäure erhalten. Mit Rücksicht auf das Verhalten der 4-Chlor- und der 4,6-Dichlorpicolinsäure, die beim Sieden mit Jodwasserstoffsäure 4-Jodpicolinsäure liefern, also das 4-ständige Chlor gegen Jod bzw. das 6-ständige Chlor gegen Wasserstoff austauschen, ist die aus der Trichlorpicolinsäure entstehende Chlorjodpicolinsäure als 4-Jod-5-chlor-picolinsäure zu betrachten. Die Säure tauscht ebenso wie die 4-Jodpicolinsäure beim Sieden mit Thionylchlorid das Jod wieder gegen Chlor aus, wobei eine Dichlorpicolinsäure erhalten wurde, die gemäß ihrer Entstehung die 4,5-Dichlorpicolinsäure ist.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure im Einschlußrohr erhielt H. Ost²⁾ ein Penta- und ein Hexachlorpicolin. Das Pentachlorpicolin ergab bei der Hydrolyse mit siedender 80prozent. Schwefelsäure eine Dichlorpicolinsäure, die in allen Eigenschaften mit der hier erhaltenen 4,5-Dichlorpicolinsäure identisch ist. Durch Hydrolyse des Hexachlorpicolins erhielt H. Ost eine Oxydichlorpicolinsäure, die in allen Eigenschaften mit jener Oxydichlorpicolinsäure übereinstimmt, die durch Kochen der Trichlorpicolinsäure mit 80prozent. Schwefelsäure erhalten wurde. Da in der 4,5,6-Trichlorpicolinsäure das 6-ständige Chlor besonders beweglich

¹⁾ R. Graf, dies. Journ. [2] 133, 31 (1932).

²⁾ Dies. Journ. [2] 27, 274 (1882).

ist, kann dieser Oxydichlorpicolinsäure nur die Konstitution der 4,5-Dichlor-6-oxypicolinsäure zukommen. Die Umsetzungen der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure entstehenden gechlorten Picoline lassen sich nun zwanglos durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:



Die mit x bezeichneten Substanzen sind in dieser und der vorhergehenden Arbeit beschrieben.

Beschreibung der Versuche**Darstellung der Di- und der Trichlor-picolinsäure**

In einen 1000 ccm fassenden Rundkolben mit angeschmolzenem Rückflußkühler wurden 200 g krystallwasserfreies Picolinsäurechlorhydrat eingefüllt und mit 350 ccm Thionylchlorid übergossen. Die Flüssigkeit wurde nicht, wie bisher¹⁾ im Wasserbade, sondern im Lichtbade mit einer stark heizenden Lampe 10 Tage ununterbrochen in gelindem Sieden erhalten. Die Öffnung des an den Kolben angeschmolzenen Steigrohres war durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Nach dem Umfüllen der rotgelb bis braun gefärbten Lösung in einen weithalsigen Kolben wurde mit Salzsäuregas das Monochlorpicolinsäurechlorid als Chlorhydrat ausgefällt. Die abgesaugte Thionylchloridlösung wurde abdestilliert, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 130° gestiegen war. Der dickflüssige, dunkelbraune Rückstand wurde am Wasserbade wiederholt mit Wasser ansgelaugt. Die wäßrige Lösung konnte von dem öligen Rückstande leicht abgegossen werden und schied beim Erkalten reichliche Mengen feinkrystallinischer, voluminöser Dichlorpicolinsäure aus. Während die ersten Filtrate fast reine Dichlorpicolinsäure lieferten, enthielten die Ausscheidungen der späteren Auszüge daneben Trichlorpicolinsäure. Bei dem angegebenen Ansatz wurden 30 g Monochlorpicolinsäure, 100 g reine und 30 g Trichlorpicolinsäure enthaltende Dichlorpicolinsäure erhalten. Die Ausbeute an den höher chlorierten Säuren war geringer, wenn mehr Thionylchlorid bei gleichen Ansätzen von Picolinsäurechlorhydrat angewendet wurde. Wesentlich war ferner, daß das bei der Reaktion verbrauchte Thionylchlorid nicht wie bei der Darstellung der Monochlorpicolinsäure ersetzt wurde, wodurch sich infolge der Konzentrationserhöhung eine Steigerung des Siedepunktes des Reaktionsgemisches und damit verstärkte Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorids ergab.

Sek. Di-(4,6-dichlor-picolinsäure-)-hydrazid

2 g aus der Säure mittels Thionylchlorid dargestelltes 4,6-Dichlorpicolinsäurechlorid wurden in 20 ccm Benzol auf-

¹⁾ R. Graf, a. a. O.

genommen und mit 1 g Hydrazinhydrat versetzt. Beim Schütteln erstarrte das Reaktionsgemisch unter Erwärmung zu einer breiigen Masse. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde die Substanz aus viel heißem Eisessig umkristallisiert und bildete dann farblose, feine Blättchen vom Schmelzpunkt über 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

0,0958 g Subst.: 0,1464 g AgCl. — 0,0158 g Subst.: 2,00 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{11}H_8O_2N_2Cl_4$	Ber. Cl 37,84	N 14,75
	Gef. „ 37,81	„ 14,30

4,6-Dichlor-picolinsäure-hydrazid

17 g Methyl ester (dargestellt aus der Säure über das Chlorid) wurden in alkoholischer Lösung mit 4,5 g Hydrazinhydrat versetzt. Nach kurzem Stehen begann die Ausscheidung des Hydrazids, die durch Wasserzusatz vervollständigt wurde. Aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 154°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,0750 g Subst.: 0,1025 g AgCl. — 0,0244 g Subst.: 4,42 ccm N (23°, 734 mm).

$C_6H_8ON_2Cl_2$	Ber. Cl 34,48	N 20,40
	Gef. „ 33,85	„ 20,25

Benzal-4,6-dichlor-picolinsäure-hydrazid

Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch gelindes Erwärmen. Aus heißem Alkohol feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 165°. Löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1498 g Subst.: 0,1404 g AgCl.

$C_{11}H_8ON_2Cl_2$	Ber. Cl 24,12	Gef. Cl 24,67
---------------------	---------------	---------------

4,6-Dichlor-picolinsäure-azid

In eine stark gekühlte Lösung von 6,6 g Hydrazid in 35 ccm n-Salzsäure wurde eine Lösung von 3 g Kaliumnitrit langsam eintropfen gelassen. Das sofort ausgeschiedene Azid bildete nach scharfem Absaugen und Trocknen an der Luft ein farbloses Pulver vom Schmp. 74°. Verbrennt beim Er-

hitzen am Metallspatel mit stark rußender Flamme. Ist in Wasser schwer löslich, mit Wasserdampf flüchtig und zeigt dabei den stechenden Geruch der Azide.

4,6-Dichlor-2-carbäthoxy-pyridin

Aus dem trockenen Azid mit absolutem Alkohol durch Kochen unter Rückfluß bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Nach Abdampfen des überschüssigen Alkohols wurde das zurückbleibende rohe Urethan aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form farbloser, feiner Blättchen vom Schmp. 75° erhalten. Die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure erfolgte nur träge. Als Verseifungsprodukt wurde nicht das nachfolgend beschriebene 4,6-Dichlor-2-amino-pyridin, sondern eine jodhaltige Substanz erhalten, die auch aus dem Dichloraminopyridin bei anhaltendem Sieden mit Jodwasserstoffsäure entstand.

0,1387 g Subst.: 0,1649 g AgCl. — 0,1854 g Subst.: 0,1853 g AgJ.

$C_6H_6O_2N_2Cl_2$	Ber. Cl 30,18	OC ₂ H ₅ 19,17
	Gef. „ 29,41	„ 19,17

4,6-Dichlor-2-amino-pyridin

Aus 20 g Hydrazid frisch dargestelltes, noch feuchtes Azid wurde mit einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß gekocht. Durch stufenweises Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und schließlich durch Zusatz von Sodalösung konnte das Amid frei von einem anfangs mitausfallenden, harzigen Körper erhalten werden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde die Substanz in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmp. 105° erhalten. Einfacher und unter geringerem Substanzverlust ließ sich die Reinigung des rohen aus der Eisessiglösung mit Sodalösung gefällten Amins durch Wasserdampfdestillation erreichen. Das schon im Kühlrohr erstarrende, farblose Produkt zeigte sofort den höheren Schmp. 108°, der auch bei der Sublimation der Substanz im Vakuum konstant blieb. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, verdünnten Mineralsäuren, weniger in verdünnter Essigsäure. Löslich in heißem Wasser; sehr wenig

löslich in kaltem. Die Substanz ist mit Wasserdampf ziemlich flüchtig und zeigt dabei schwachen Pyridingeruch, während sie in trockenem Zustand bei Zimmertemperatur nahezu geruchlos ist.

0,9674 g Subst.: 0,1181 g AgCl. — 0,0222 g Subst.: 3,55 ccm N (21°, 734 mm).

$C_5H_4N_2Cl_2$	Ber. Cl 43,51	N 17,19
	Gef. „ 43,86	„ 16,97

Nach 4stündigem Kochen von 0,5 g Dichloraminopyridin mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) fiel aus der erkalteten Lösung eine feinkristallinische Substanz, offenbar ein Jodhydrat aus, deren wäßrige Lösung beim Versetzen mit Sodalösung einen farblosen Niederschlag lieferte, der beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser ein feines Krystallmehl vom Schmp. 137° bildete. Die Substanz enthält, wie die qualitative Prüfung zeigte, neben Chlor auch Jod. Da das Chlor im 4-Chlor-2-amino-pyridin auch bei anhaltendem Sieden mit Jodwasserstoffsäure nicht durch Jod substituiert wird, wurde offenbar das 6ständige Chlor des Dichloraminopyridins als das leichter bewegliche der beiden Chloratome durch Jod ersetzt. Die entstandene Substanz wäre also als 6-Jod-4-chlor-2-amino-pyridin zu betrachten. Die bei der Halogenbestimmung erhaltene Halogensilbermenge entsprach der für ein Chlorjodaminopyridin geforderten. Für weitere Untersuchungen reichte das Material nicht.

0,0944 g Subst.: 0,1400 g AgJ + AgCl.
 $C_5H_4N_2ClJ$ Ber. AgCl + AgJ 0,1435

4,6-Dichlor-2-acetyl-amino-pyridin

Aus dem Dichloraminopyridin mit Essigsäureanhydrid durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen im Sandbade. Aus Alkohol seidenglänzende, feine Blättchen vom Schmp. 218—219°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem, schwer löslich in Wasser.

0,0284 g Subst.: 3,50 ccm N (18°, 729 mm).
 $C_7H_6ON_2Cl_2$ Ber. N 13,67 Gef. N 13,86

4,6-Dichlor-2-oxy-pyridin

Durch Versetzen einer verdünnt schwefelsauren Lösung des Dichloraminopyridins mit Kaliumnitritlösung. Unter Stick-

stoffentwicklung schied sich das Dichloroxyridin in Form schuppiger Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 151° schmolzen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren.

0,1010 g Subst.: 0,1764 g AgCl. — 0,0102 g Subst.: 0,78 ccm N (24°, 747 mm).

$C_6H_5ONCl_2$	Ber. Cl 48,27	N 8,56
	Gef. „ 48,19	„ 8,66

2, 4, 6-Trichlor-pyridin

Der Austausch der Aminogruppe des Dichloraminopyridins gegen Chlor erfolgte durch Behandlung der Substanz in konzentriert salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit, ähnlich der Vorschrift von A. Tschitschibabin und Rjasanzew¹⁾ zur Darstellung des 2-Chlorpyridins aus dem 2-Aminopyridin.

Eine Lösung von 1,6 g 4,6-Dichlor-2-aminopyridin in 20 ccm konz. Salzsäure wurde unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und sodann unter Umrühren 8 g feingepulvertes Kaliumnitrit in kleinen Portionen eingetragen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde die Lösung noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Destillation des mit Wasser etwas verdünnten Reaktionsproduktes wurde das gebildete Trichlorpyridin als farbloses Öl übergetrieben. Zur Entfernung des bei der Destillation teilweise mitübergegangenen, unangegriffenen Dichloraminopyridins wurde das ölige Destillat in konz. Salzsäure gelöst und nochmals destilliert. Das durch Kühlung zum Erstarren gebrachte Öl wurde in der Kälte auf Ton abgepreßt. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in verdünntem Alkohol gelöst und durch Kühlung in Form derber, farbloser Nadeln wieder zur Abscheidung gebracht, die in der Kälte abgesaugt und nochmals auf Ton abgepreßt den Schmp. 83° zeigten. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in konz. Salzsäure scheidet auf Zusatz von wenig Wasser das unveränderte Trichlorpyridin wieder aus. Die Substanz ist schon bei Zimmertemperatur leicht flüchtig und besitzt intensiven pfefferminzartigen Geruch.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 1671 (1916).

Das eben beschriebene Trichlorpyridin war identisch mit dem nach dem gleichen Arbeitsvorgange aus dem 2,6-Dichlor-4-amino-pyridin erhaltenen Trichlorpyridin. Der Schmelzpunkt des aus diesem Dichloraminopyridin erhaltenen Trichlorpyridins lag ebenfalls, wie auch der Mischungsschmelzpunkt mit dem aus dem 4,6-Dichlor-2-aminopyridin dargestellten, scharf bei 33°. Auch die sonstigen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Geruch und Krystallform waren die gleichen. Somit ist die Konstitution der bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Picolinsäure entstehenden Dichlorpicolinsäure endgültig als die der 4,6-Dichlor-picolinsäure sichergestellt.

0,1129 g Subst.: 0,2705 g AgCl. — 0,0265 g Subst.: 1,85 ccm N (23°, 730 mm).

$C_5H_7NCl_2$	Ber. Cl 58,32	N 7,68
	Gef. „ 59,43	„ 7,73

4-Chlor-6-oxy-picolinsäure

5 g Dichlorpicolinsäure wurden mit 30 ccm 80 prozent. Schwefelsäure 8 Stunden im Sandbade unter Rückfluß gekocht, wobei reichliche Mengen Salzsäuregas entwichen, indem das leichter bewegliche 6-ständige Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wurde. Beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser schied sich eine voluminöse, weiße Masse aus, die beim Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser blattartige Nadelchen lieferte. Die Substanz schmolz noch nicht bei 300° und verkohlte bei höherer Temperatur unter Aufschäumen. Sie ist in allen Eigenschaften identisch mit der von E. Seyferth aus dem Pentachlorpicolin, das genannter Autor durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Picolinsäure erhielt, dargestellten Oxychlorpicolinsäure.

0,1197 g Subst.: 0,1076 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$	Ber. Cl 20,44	Gef. Cl 22,07
----------------	---------------	---------------

4,5,6-Trichlor-picolinsäure-methylester

Die Trennung des bei der Darstellung der Dichlorpicolinsäure erhaltenen Gemisches von Dichlor- und Trichlorpicolinsäure, die durch direkte fraktionierte Krystallisation nur unbefriedigend gelang, ließ sich schließlich durch fraktionierte

Destillation der Chloride und weiterhin durch fraktionierte Krystallisation der Methylester durchführen.

40 g des Gemisches wurden mit 100 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht, das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch der Chloride im Vakuum fraktioniert. Die Fraktionen wurden bei 12 mm Hg in folgenden Temp.-Intervallen aufgefangen: I. bis 150°, II. 150—160°, III. 160—175°. Die dritte Fraktion erstarrte bald zu einer grobkristallinen Masse. Die erste Fraktion lieferte bei der Umsetzung mit Methylalkohol fast reinen Dichlorpicolinsäuremethylester. Aus der zweiten Fraktion konnte neben viel Dichlor- auch eine kleine Menge Trichlorpicolinsäuremethylester durch fraktionierte Krystallisation des rohen Esters aus Methylalkohol erhalten werden. Die dritte Fraktion ergab fast ausschließlich Trichlorpicolinsäuremethylester. Insgesamt wurden aus obigem Ansatz 25 g Dichlor- und 6 g Trichlorpicolinsäuremethylester erhalten.

Die heißgesättigte methylalkoholische Lösung scheidet die Substanz beim Abkühlen fast vollständig in farblosen prächigen Nadeln vom Schmp. 125° ab, während der Dichlorpicolinsäuremethylester auch in kaltem Methylalkohol beträchtlich löslich ist. In Wasser ist der Ester fast unlöslich.

4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure

0,7 g Methylester wurden in 20 ccm Alkohol durch Erwärmen gelöst und 3,1 ccm n-Kalilauge zugesetzt. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Brei des in Alkohol schwer löslichen Kaliumsalzes der Säure. Dieses wurde durch Zusatz von Wasser gelöst, der überschüssige Alkohol abgedunstet und mit der berechneten Menge Salzsäure die Trichlorpicolinsäure ausgefällt. Aus heißem Wasser farblose Nadelchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Säure beginnt bei 108° zu sintern und ist bei 123°, dem Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Säure klar geschmolzen.

0,5237 g Substanz verloren bei 110° 0,0427 g H₂O. — 0,0894 g Subst.: 0,1574 g AgCl.

C ₆ H ₃ O ₄ NCl ₃ ·H ₂ O	Ber. H ₂ O 7,37	Cl 43,53
	Gef. „ 7,15	„ 43,56

0,1006 g Substanz (bei 110° getrocknet) verbrauchten 4,46 ccm n/10-KOH ($f = 1,00$).

$C_6H_2O_2NCl_3$ Ber. Mol.-Gew. 226,4 Gef. Mol.-Gew. 226,1

Konstitutionsbestimmung: 0,5 g Trichlorpicolinsäuremethylester wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) verseift und nach Zusatz von etwas rotem Phosphor bis zur Bindung des freigewordenen Jods unter Rückfluß gekocht. Sodann wurde die Flüssigkeit im Einschlußrohr 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom Phosphor abfiltriert und die überschüssige Jodwasserstoffsäure am Wasserbade abgedunstet. Das zurückbleibende gelbe Jodhydrat wurde in Wasser aufgenommen und mit Natriumacetatlösung versetzt, wonach sich bei längerem Stehen ein farbloser pulveriger Niederschlag abschied. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Substanz im Vakuum sublimiert. Dabei wurden zarte, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 170° erhalten. Die Mischung mit einem Vergleichspräparat von 5-Chlorpicolinsäure zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0,0885 g Subst.: 0,0368 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. Cl 22,51 Gef. Cl 23,64

Zur weiteren Sicherstellung der Identität wurde die erhaltene Chlorpicolinsäure über den Methylester in das Amid übergeführt und dessen Schmelzpunkt mit dem der Type verglichen.

Die zum Vergleich dargestellte, bisher unbekante, weiter unten beschriebene 3-Chlor-picolinsäure erwies sich als eine von der 5-Chlor-picolinsäure wesentlich verschiedene Substanz, so daß der aus der 4,6-Dichlorpicolinsäure durch weitere Chlorierung hervorgehenden Trichlorpicolinsäure die Konstitution der 4,5,6-Trichlor-picolinsäure zukommt.

4,5,6-Trichlor-picolinsäure-amid

Erhalten durch Versetzen einer Lösung des Methylesters in viel Alkohol mit etwas konz. Ammoniak, worauf bald Ausscheidung des Amids eintritt. Aus heißem Wasser farblose, zarte Nadelchen vom Schmp. 169°. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer löslich in kaltem.

0,0817 g Subst.: 0,0618 g AgCl. — 0,0288 g Subst.: 2,63 ccm N (25°, 766 mm).

$C_6H_5ON_2Cl_3$	Ber. Cl 47,17	N 12,48
	Gef. „ 47,85	„ 12,81

4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure-phenylester

0,5 g der Säure wurden mit 10 ccm Thionylchlorid unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und die letzten Reste desselben durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Chlorid erstarrte zu einer blättrig-kristallinen Masse vom Schmp. 70°. Die Substanz ist im Vergleich zu anderen Pyridincarbonsäurechloriden wenig empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Das Chlorid wurde in 10 ccm trockenem Benzol aufgenommen, 2 g trockenes Phenol zugesetzt und einige Minuten aufgekocht. Nach erfolgter Umsetzung wurde mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt und die Benzolschicht abgedunstet. Der rohe Ester wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete dann farblose Nadelchen vom Schmp. 138°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1010 g Subst.: 0,1488 g AgCl.

$C_{11}H_8O_2NCl_3$	Ber. Cl 85,18	Gef. Cl 95,10
---------------------	---------------	---------------

4-Jod-5-chlor-picolinsäure

0,5 g Trichlorpicolinsäuremethylester wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und etwas rotem Phosphor 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dabei entwich anfangs das bei der Verseifung des Esters gebildete Jodmethyl, die Flüssigkeit färbte sich durch das bei der Reduktion freierwerdende Jod stark dunkelbraun und wurde erst gegen Ende der Reaktion durch den zugesetzten Phosphor wieder heller. Die am Wasserbade stark eingeeengte Lösung wurde nun mit einer reichlichen Menge Wasser aufgenommen, die ausgeschiedene Substanz samt dem Phosphor abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Säure bildete dann farblose Nadelchen vom Schmp. 159° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem.

0,0690 g Subst.: 0,0894 g AgCl + AgJ. — 0,0817 g Subst.: 0,0700 g AgJ.

$C_6H_4O_2NClJ$	Ber. AgCl + AgJ 0,0924 g	J 44,93
	Gef. „ 0,0894 g	„ 46,80

4,5-Dichlor-picolinsäure

0,2 g Chlorjodpicolinsäure wurden mit 15 ccm Thionylchlorid 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, wobei das freiwerdende Jod Flüssigkeit und Dämpfe violett färbte. Das überschüssige Thionylchlorid wurde zunächst bei gewöhnlichem Drucke, sodann im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Säurechlorid mit Wasser umgesetzt. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Säure wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in Form farbloser feiner Nadelchen vom Schmp. 179—180° erhalten, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Eigenschaften der von Ost beschriebenen Dichlorpicolinsäure stimmen mit denen der hier erhaltenen Säure überein.

0,0418 g Substanz verloren 0,0040 g H₂O (bei 110°).
 $C_6H_3O_2NCl_2 \cdot H_2O$ Ber. H₂O 8,58 Gef. H₂O 9,56
 0,0370 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0,0585 g AgCl.
 $C_6H_3O_2NCl_2$ Ber. Cl 36,96 Gef. Cl 37,12

4,5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure

0,5 g Trichlorpicolinsäuremethylester wurden mit 20 ccm 80prozent. Schwefelsäure 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde der Ester verseift und gleichzeitig das leicht bewegliche 6-ständige Chloratom als Chlorwasserstoff abgespalten. Die Lösung wurde in Wasser eingetragen, die ausgeschiedene Substanz abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene mikrokristalline Pulver zeigte den Schmelzpunkt 284° (Zers.) und enthielt 1 Mol. Krystallwasser.

0,0790 g Substanz verloren bei 110° 0,0060 g H₂O. — 0,0686 g Subst.: 0,0874 g AgCl.

$C_6H_3O_2NCl_2 \cdot H_2O$ Ber. H₂O 7,96 Cl 31,39
 Gef. " 7,68 " 31,53

Die Säure ist identisch mit der von Ost aus seinem Hexachlorpicolin in ähnlicher Weise erhaltenen Dichloroxy-picolinsäure und lieferte ebenso wie diese das vom genannten Autor beschriebene charakteristische, seideglänzende Calciumsalz.

3-Chlor-picolinsäure

Eine eiskalte Lösung von 10 g 3-Aminopicolinsäure¹⁾ in 50 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure wurde mit einer

¹⁾ Dargestellt nach E. Sucharda, Ber. 58, 1728 (1926).

Lösung von 6 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert und sodann in eine mit Eis versetzte Lösung von Kupferchlorür (aus 4 g Kupferchlorid, 4 ccm Wasser, 15 ccm konz. Salzsäure und 2 g Kupfer) gegossen. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung schied sich das Kupfersalz der 3-Chlorpicolinsäure aus, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die heißgesättigte Lösung schied beim Abkühlen kurze, derbe Kryställchen der auch in kaltem Wasser ziemlich löslichen Säure ab.

0,1122 g Subst.: 0,1082 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. Cl 22,52 Gef. Cl 22,76

Die Substanz schmilzt bei 121° und zerfällt dabei glatt in Kohlendioxyd und 3-Chlorpyridin. Auch bei anhaltendem Erhitzen am siedendem Wasserbade erfährt die Substanz, wenn auch viel langsamer, die gleiche Spaltung. Die Säure bildet ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat, das bei der Sublimation im Vakuum unter Verlust von Kohlendioxyd ein an der Luft zerfließliches, starken Pyridingeruch zeigendes, farbloses, krystallinisches Sublimat von 3-Chlorpyridinchlorhydrat liefert.

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurde ein Teil derselben mit methylalkoholischer Salzsäure verestert und der ölige Methylester mit Ammoniak zum Amid umgesetzt, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 140° schmolz.

0,0204 g Subst.: 3,27 ccm N (21° , 785 mm).

$C_6H_5ON_2Cl$ Ber. N 17,90 Gef. N 18,07

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium
der Technischen Hochschule Aachen

Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen

Von Alfons Schloemer

(Eingegangen am 20. November 1931)

Viele lumineszierende Verbindungen spielen in letzter Zeit bei der Entwicklung des Fernsehens und der Kathodenoszillographie eine große Rolle.

In einer Reihe von Mitteilungen¹⁾ aus dem Aachener Elektrotechnischen Institut und auch von anderer Seite ist immer wieder versucht worden, den in Aachen entwickelten Kathodenoszillographen²⁾ durch Verwendung einer stark fluoreszierenden Leuchtmasse leistungsfähiger zu gestalten. Dadurch wurde ganz von selbst das Augenmerk auf die Eigenschaften und Darstellungsmethoden der Leuchtmassen gelenkt. Es wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, vor allen Dingen die Leuchtkraft der im Handel befindlichen Leuchtmassen mit Hilfe von chemisch wohl definierten Leuchtmassen zu erreichen und die Einwirkung des von diesen Massen ausgesandten Lichtes auf die photographische Platte zu untersuchen.³⁾

Zur Untersuchung der Leuchtmassen wurden Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit und Stärke angewendet.⁴⁾ Zu Voruntersuchungen wurde außerdem die Ultraviolettstrahlung einer Quarzlampe mit Uviolfilter herangezogen.

Die moderne Lumineszenzwissenschaft definiert die hier

¹⁾ W. Rogowski, E. Flegler u. R. Tamn, Arch. f. El. 16, 515 (1927).

²⁾ A. n. O., S. 479 u. 514.

³⁾ W. Rogowski u. K. Baumgart, Arch. f. El. 19, 521 (1927—28).

⁴⁾ Eine entsprechende Veröffentlichung erfolgt demnächst in der Zeitschr. f. techn. Physik.

in Frage kommenden Begriffe meist folgendermaßen: Phosphoreszenz ist das Nachleuchten nach der Bestrahlung, Fluoreszenz dagegen das Leuchten während der Bestrahlung und Lumineszenz ist der allen Leuchterscheinungen übergeordnete Begriff.

Die ersten bekanntgewordenen Leuchtmassen waren Sulfide. Die grundlegenden Arbeiten von Lenard und Klatt¹⁾ haben gezeigt, daß, wenn ein phosphoreszierendes Sulfid zustande kommen soll, folgende Vorbedingungen erfüllt sein müssen: Das Sulfid muß mit sehr geringen Mengen eines wirksamen Metalls versetzt sein (Cu, Pb, Mn, Bi usw.). Es muß ein schmelzbarer Zusatz beigemengt werden (NaCl, K_2SO_4 , CaF_2 usw.). Das Ganze muß einige Zeit geglüht werden.

Es folgten später umfangreiche Mitteilungen²⁾, aus denen hervorgeht, daß viele Hunderte von Phosphoren (Leuchtmassen) dargestellt und untersucht wurden.

Bei der teilweise äußerst geringen Menge der wirksamen Metalle ist die Reinigung der verwendeten Ausgangssubstanzen, insbesondere ihre Befreiung von Schwermetallen unerlässlich.

Die destillierbaren Reagenzien wurden zweimal destilliert, kristallisierbare häufig umkristallisiert, andere wurden aus vorgereinigten Reagenzien stets frisch dargestellt unter Verwendung von Jenenser Glas und Berliner Porzellan.

Besonders wurde die Schnellelektrolyse zur Beseitigung von etwa noch vorhandenen Schwermetallspuren oft herangezogen, wie aus den unten angeführten Beispielen hervorgeht. Oft wurde auch zwecks Reinigung des Ausgangsmaterials, z. B. bei der Darstellung des Zinksulfids, zuerst ein geringer Teil des Zinks ausgefällt und abfiltriert, um durch den Niederschlag Verunreinigungen mitzureißen und den Rest des Materials desto reiner zu erhalten.

Die Intensitätsbeurteilung bei den Phosphoren geschah nach der Lenardschen Skala³⁾; dadurch erhielten die Resultate naturgemäß eine stark individuelle Prägung. Jedoch

¹⁾ V. Klatt u. Ph. Lenard, Wied. Ann. 38, 80 (1889).

²⁾ Ph. Lenard u. V. Klatt, „Über die Erdalkaliphosphore“, Ann. d. Phys. 15, 225 (1904).

³⁾ Ph. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15, 225 (1904).

stimmten Kontrollversuche gut überein. Ein geeignetes Photometer stand nicht zur Verfügung.

Zinksulfid als Grundmasse

Die Reindarstellung von Zinksulfid geschah nach folgender Methode, die in ihren Grundzügen bereits von R. Tomaschek¹⁾ angegeben wurde, jedoch geändert werden mußte, da das genau nach R. Tomaschek hergestellte Zinksulfid immer geringe Mengen von Zinkoxyd enthielt.

50 g Zinksulfat (Merck, p. a.) werden in der 10 fachen Menge reinsten Wassers gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Tropfenweise werden 2 ccm verdünnte gelbe Ammoniumsulfidlösung (1:10) zugegeben. Es tritt eine Trübung auf. Mit 5prozent. Ammoniak wird etwas mehr als neutralisiert, wozu etwa 10 ccm nötig sind. Nach einigem Stehen wird von dem entstandenen Niederschlag von Zinksulfid, Schwefel und Zinkhydroxyd abfiltriert. Jetzt wird zu der Lösung solange 25prozent. Ammoniak hinzugefügt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. In der Wärme wird tropfenweise unter starkem Umrühren verdünnte Ammoniumsulfidlösung (2 ccm) hinzugefügt und nach einigem Stehen filtriert. Bis zur neutralen Reaktion wird Schwefelsäure hinzugefügt und eine Stunde lang mit 2 Volt Spannung schnellelektrolysiert. Sodann wird ammoniakalisch gemacht, aufgekocht, eine Stunde stehen gelassen und filtriert. Mit Ammoniumsulfidlösung wird das Zinksulfid ausgefällt, abfiltriert und mit Ammonsulfidlösung und schließlich mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Material wird auf dem Wasserbade im trockenen Luftstrom getrocknet.

Da durch die ältere Literatur schon sehr viele Zinksulfidphosphore bekannt geworden sind, braucht hier nur der beste leuchtende angeführt zu werden:

0,05 NaCl, 0,05 MgF₂, 0,0001 Cu (g/g ZnS)
Glühtemperatur 1300°, Glühdauer 15 Minuten
Leuchtfarbe hellgrün, Intensität 8.

¹⁾ R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65, 189 (1921), daselbst auch weiteres über Zinksulfidphosphore.

Dieses Produkt hatte dieselbe Leuchtkraft wie die im Handel befindlichen besten Zinksulfid-Phosphore. Im Kathodenzillographen sprach es schon bei relativ niedrigen Spannungen an.

Wolframate, Molybdate, Vanadate und Uranate

Das reinste Calciumwolframat wurde aus Calciumcarbonat und Wolframsäure dargestellt. Die Reindarstellung dieser Ausgangsprodukte geschah auf folgende Art:

50 g Natriumwolframat werden in heißem Wasser aufgelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und 2 Stunden lang mit 2 Volt Spannung schnell-elektrolysiert. Dann wird bis 70° erhitzt und 100 ccm konz. Salpetersäure zugegeben, zuerst tropfenweise und in verdünntem Zustand unter fortwährendem Umrühren, bis sich die ausfallenden Flocken wieder aufgelöst haben. Wenn die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, wird der Rest der Salpetersäure in einem Guß hinzugefügt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Unter häufigem Umrühren läßt man erkalten und dann absitzen. Die ausgefallene Wolframsäure wird noch zweimal durch Dekantieren mit heißem Wasser gereinigt. Der Niederschlag wird in konz. Ammoniak aufgelöst. Das entstandene Ammonium-(para)-wolframat wird nach dem Filtrieren und Eindampfen noch fünfmal aus heißem Wasser umkristallisiert, um dadurch das Wolframat von etwa vorhandenem Arseniat, welches Nachleuchten hervorruft¹⁾ zu trennen. Die Wolframsäure wird wie oben wieder ausgefällt, filtriert und auf dem Wasserbade im Dunkeln getrocknet, wobei ab und zu einige Tropfen Wasserstoffperoxyd zugesetzt werden, um eine Reduktion der Wolframsäure zu verhüten.

200 g Calciumchlorid (Merck, p. a.) werden in Wasser gelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und 2 Stunden schnell-elektrolysiert. Dann wird mit Salzsäure angesäuert und eine Lösung von 3 g Oxalsäure hinzugegeben. Das Ganze wird zum Sieden gebracht und tropfenweise mit 5prozent. Ammoniak versetzt, bis das Calciumoxalat ausgefallen ist.²⁾ Nach ein-

¹⁾ Schlegel u. Tsao, Ber. 62, 763 (1929).

²⁾ Diese geringe Menge Calciumoxalat reißt eine Menge von Verunreinigungen mit, die so aus der Hauptmasse entfernt werden.

tägigem Stehen wird abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniumcarbonat im Überschuß versetzt. Nach einstündigem Stehen wird abfiltriert und das Calciumcarbonat auf dem Wasserbade getrocknet.

Das Calciumwolframat wurde folgendermaßen dargestellt: Reinstes Calciumcarbonat und Wolframsäure werden in molekularem Verhältnis gemischt, gepulvert und bei $1100^{\circ} \frac{1}{2}$ Stunde lang geglüht.

Die zur Darstellung der Molybdate erforderliche reinste Molybdänsäure wurde auf folgende Weise hergestellt:

Ammoniummolybdat (Merck, p. a.) wird in Wasser aufgelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und zur Entfernung von Schwermetallen schnellelektrolysiert. Es wird fünfmal umkristallisiert, und die Mutterlauge jedesmal verworfen.

Aus der zum Sieden erhitzten Lösung wird die Molybdänsäure mit konz. Salzsäure ausgefällt. Nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbade wird filtriert, der Niederschlag auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Darstellung von Calciummolybdat geschah durch Zusammenglühen von reinstem Calciumcarbonat und Molybdänsäure in molekularen Mengen bei 850°C .

Analog wurden auch die andern Molybdate hergestellt.

Die zur Darstellung von Vanadaten im Glühofen nötige Vanadinsäure wird durch Rösten von Ammonium-(meta)-vanadat gewonnen, welches vorher fünfmal aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Beim vorsichtigen Rösten über freier Flamme hinterbleibt die reine gelbrote Vanadinsäure (V_2O_5).

Die Vanadate werden durch Glühen der Oxydgemische bei 650° hergestellt.

Außer diesen Salzen wurden auch Verbindungen der Uransäure untersucht. Zur Darstellung der Uransäure $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird Uranylnitrat in einer Porzellanschale auf dem Sandbade bis zum Schmelzen erhitzt, wobei Wasser und Salpetersäure entweichen. Nach dem Erkalten wird die Masse im Mörser zerrieben und zur Entfernung von Salpetersäureresten mehrmals mit Wasser ausgekocht. Dann wird filtriert und getrocknet. Die Darstellung der Uranate geschah durch Glühen der Oxydgemische bei 1000° .

Lumineszenzerscheinungen der Wolframate,
Molybdate, Vanadate und Uranate

Keines der vielen dargestellten Wolframate, Molybdate, Vanadate und Uranate zeigte Nachleuchten, abgesehen vom Mesothoriumvanadat, das einige Minuten lang hellgelb nachleuchtete. Außer den Cersalzen, die hellgelb, und den Uranaten, die gelblichbraun aussehen, sind alle Präparate weiße Pulver. Die Uranate leuchteten überhaupt nicht, weder unter ultravioletter Strahlung noch unter Kathodenstrahlung der verschiedensten Geschwindigkeiten.

Mesothoriummolybdat und Mesothoriumvanadat zeigten während der Bestrahlung mit konzentriertem Kathodenstrahl Aufleuchten. Sofort nachher blieb die bestrahlte Stelle eine kurze Zeitlang auch bei Erregung dunkel. Mesothoriumwolframat leuchtet nach Bestrahlung von etwa $\frac{1}{3}$ Sekunde Dauer mit konzentriertem Kathodenstrahl schön hell mit weinroter bis violetter Farbe auf und zeigt an der bestrahlten Stelle Nachleuchten.

Die Alkalien liefern keine gut fluoreszierenden Körper außer dem den Erdalkalimetallen ähnlichen Lithium.

Lithium-, Magnesium und Calciumwolframat leuchten fast gleich stark. Die Leuchtstärke nimmt ab mit steigendem Atomgewicht der Base in der Reihe Li—Mg—Ca—Sr—Ba, und mit fallendem Atomgewicht in der Reihe W—Mo—V.

Die Mesothoriumsalze können infolge ihrer Radioaktivität hier keine Berücksichtigung finden, ebensowenig die farbigen Verbindungen: Lumineszenz tritt nur an weißen oder sehr hell gefärbten Körpern auf. Präparate mit gemischten Basen oder Säuren leuchten im allgemeinen ein wenig schwächer als die Komponenten.

Eine Zusammenstellung bringt die folgende Tabelle. Die verwendeten Kathodenstrahlen hatten etwa die halbe Lichtgeschwindigkeit.

Stoff	Farbe	Intensität
CaO.WO ₃	blau	6
SrO.WO ₃	blau	3
BaO.WO ₃	blau	2
MsthO.WO ₃	(blauviolett)	1
Li ₂ O.WO ₃	blau	6

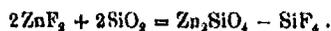
Fortsetzung der Tabelle

Stoff	Farbe	Intensität
MgO. WO ₃	weißblau	6
ZnO. WO ₃	blaugrün	3
CdO. WO ₃	gelbgrün	5
Li ₂ O. MgO. 2 WO ₃	blaugrün	5
CaO. MgO. 2 WO ₃	blau	6
CaO. MgO. WO ₃ . MoO ₃	weißblau	3
Li ₂ O. MgO. WO ₃ . MoO ₃	blau	3
2CaO. WO ₃ . MoO ₃	blaugrün	4
CaO. MoO ₃	gelbgrün	5
SrO. MoO ₃	(blauviolett)	1
BaO. MoO ₃	(blauviolett)	1
MstbO. MoO ₃	blauviolett	2
Li ₂ O. MoO ₃	(blauviolett)	1
Na ₂ O. MoO ₃	—	0
MgO. MoO ₃	weißblau	2
CaO. V ₂ O ₅	weinrot	2
MgO. V ₂ O ₅	blaugrün	2
Li ₂ O. V ₂ O ₅	(blaugrün)	1
MstbO. V ₂ O ₅	hellgelb	5

Silicatphosphore

Von den Silicaten ist nur das Zinksilicat als Phosphor genauer bekannt geworden durch eine Arbeit von E. Tiede und A. Gruhl.¹⁾ Auch sind unter den natürlichen Silicaten einige leuchtende Stücke gefunden worden, die zum Teil meist rote Phosphoreszenz zeigen, die auf Chrom als Verunreinigung schließen läßt.

Zunächst wurde das bereits von Gruhl dargestellte Zinksilicat (Willemit) als Grundmasse verwendet. Als Metallzusatz diente Mangan, Schmelzmittel wurden nicht beigemischt. Die Darstellung geschah nach der Reaktion



Das Zinkfluorid wurde aus elektrolytisch gereinigtem Zinksulfat und ebensolcher Ammoniumfluoridlösung erhalten.

Als Kieselsäure wurde nicht Bergkrystall verwendet¹⁾, sondern sie wurde nach folgender Methode dargestellt.

Käufliches Siliciumtetrachlorid wird rektifiziert, und der Anteil, der zwischen 58° und 59° übergeht, unter Eiskühlung

¹⁾ E. Tiede u. A. Gruhl, Zs. f. Elektrochemie 29, 411 (1923).

getrennt aufgefangen. 25 g gereinigtes Siliciumtetrachlorid werden tropfenweise in die mehrfache Menge reinsten eiskühlten Wassers eingetragen, wobei unter starker Salzsäureentwicklung Hydrolyse eintritt. Das Reaktionsprodukt ist eine zähe gelatinöse Masse, die Kieselsäure, viel Wasser und noch reichlich Salzsäure enthält. In einem geräumigen Porzellantiegel wird die Salzsäure verjagt und die Kieselsäure entwässert, wobei die Temperatur nur langsam gesteigert werden darf. Die Kieselsäure ist ein zartes, rein weißes Pulver.

Die Darstellung der Phosphore geschah bei den Silicaten immer gleichzeitig mit der Synthese des Silicats selbst. Vor der Synthese wurde die Metalllösung zugesetzt. Auch die anderen Silicate werden, wie das Zinksilicat, aus Fluorid und Kieselsäure ohne Schmelzmittel, mit Metallsalzzusatz dargestellt; nur das Lithiumsilicat wurde aus dem Carbonat und Kieselsäure dargestellt. Die folgende Tabelle enthält einige Silicatphosphore.

Grundmasse	Metallzusatz in g/g Grundmasse	Leuchtfarbe	Intensität
Zn ₂ SiO ₄	0,0001 Mn	grün	5
Zn ₂ SiO ₄	0,001 Mn	grün	6
Zn ₂ SiO ₄	0,01 Mn	grün	6
Zn ₂ SiO ₄	0,05 Mn	grün	5
Li ₄ SiO ₄	0,0001 Cu	blauviolett	3
Li ₄ SiO ₄	0,001 Mn	rotbraun	5
Ca ₂ SiO ₄	0,0001 Cu	blau	4
Ca ₂ SiO ₄	0,001 Mn	— ¹⁾	6
Mg ₂ SiO ₄	0,0001 Cu	grün	3
Mg ₂ SiO ₄	0,001 Mn	braunrot	6
Na ₂ Si ₂ O ₆	0,0001 Cu	hellblau	3
Na ₂ Si ₂ O ₆	0,0001 Cr	violett	2
Na ₂ Si ₂ O ₆	0,001 Mn	braun	2
Mg ₂ Si(W ₂ O ₇) ₄	0,0001 Cu	weißblau	5

Die Glühtemperatur betrug bei den Silicatphosphoren im allgemeinen 1700°, außer bei Na₂Si₂O₆ (1500°) und beim Magnesiumsilicowolframat 4MgO · SiO₂ · 12WO₃ (1400°). Die Glühdauer betrug 30 Minuten, außer bei Li₄SiO₄ (15 Minuten).

¹⁾ Bei diesem Präparat wurde, wie auch beim Zinksilicat (Gruhl, a. a. O.) eine Änderung der Emissionsfarbe mit der Abkühlungsgeschwindigkeit beobachtet; bei langsamer Abkühlung hatte das Präparat grüne, bei rascher Abkühlung eine orangerote bis ziegelrote Phosphoreszenz.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden einige neue Methoden der Darstellung von Ausgangsstoffen für lumineszierende Massen in besonderer Reinheit angegeben. Es wurden auch neue Lumino-phore gefunden: Silicate, Wolframate usw. Man kann nach den Versuchen vermuten, daß Körper, deren Lichtabsorption nicht oder nur wenig selectiv ist, sich besonders als Grundmassen eignen.

Es konnte ein wohldefinierter Zinksulfidphosphor dargestellt werden, dessen Leuchtstärke derjenigen der besten käuflichen Zinksulfidphosphore bei den gewöhnlich benutzten Kathodenstrahlgeschwindigkeiten ($\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Lichtgeschwindigkeit) gleichwertig war.

Außerdem wurden die Verbindungen der Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure und Uransäure mit den Oxyden der Alkalien, Erdalkalien und einiger anderer Metalle systematisch mit Kathodenstrahlen untersucht.

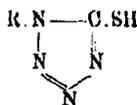
Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und mit Unterstützung von Herrn Professor Rogowski im Chemischen und im Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt. Herr Professor Benrath stellte mir in dankenswerter Weise die Einrichtungen und Hilfsmittel des Anorganischen Laboratoriums zur Verfügung. Hierfür und für manchen Rat bin ich beiden Herren sehr zu Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über MercaptotetrazoleVon **R. Stollé**(Nach Versuchen von **A. Strittmatter**¹⁾)

(Eingegangen am 19. November 1931)

Wie der eine von uns²⁾ mitgeteilt hat, entstehen Mercapto-5-tetrazole



glatt beim Verrühren von Senfölen mit Natriumazid in siedendem Alkohol. Im Versuchsteil werden die Angaben über die Darstellung von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol ergänzt, dessen Salze und einige weitere Mercaptotetrazole beschrieben.

Versuchsteil

Quecksilbersalz des Methyl-1-mercapto-5-tetrazols

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid³⁾ liefert beim Schütteln mit Quecksilber in Chloroform eine Ausscheidung, die aus Amylalkohol in glänzenden Blättchen kristallisiert. Diese zersetzen sich unter vorhergehendem Schrumpfen bei etwa 240° unter Schwarzfärbung.

0,1725 g Subst.: 39,6 ccm N (18°, 760 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Hg}$ Ber. N 26,01 Gef. N 26,30

Allyl-1-mercapto-5-tetrazol

10 g (100 MM) Allylsenfölen wurden in 200 ccm 95 prozent. Alkohol mit 20 g (300 MM) Natriumazid bei Siedehitze mehrere Stunden verrührt, wobei nach etwa 1 Stunde der Kolbeninhalt

¹⁾ Über Mercaptotetrazole, Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

²⁾ Ber. 55, 1291 (1922); vgl. auch R. Stollé u. Fr. Henke-Stark, dies. Journ. [2] 124, 263 (1930).

³⁾ Dies. Journ. 124, 277 (1930).

sich zu einem, bei weiterem Erhitzen aber größtenteils in Lösung gehenden Brei verdickte. Der beim Eindunsten der heiß filtrierten Lösung verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen; die wäßrige Lösung wurde zur Entfernung unveränderten Allylsenföls mit Äther ausgezogen und nach Versetzen mit Salzsäure im Vakuum eingedampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit Äther wurden glänzende weiße Blättchen gewonnen, die aus Petroläther umkrystallisiert bei 69° schmelzen.

0,1032 g Subst.: 35,0 ccm N (17° , 762 mm).

$C_4H_6N_4S$ Ber. N 39,43 Gef. N 39,29

Leicht in Wasser, Äther und Alkohol, schwer in niedrig siedendem Petroläther in der Kälte löslich.

Die alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, einen in alkoholischem Ammoniak nicht löslichen gelatinösen Niederschlag, andererseits auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid nach kurzer Zeit schöne flache Nadelchen ab.

Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol

Die Lösung von 18,5 g (100 MM) Phenylsenföls wurde mit 10 g (150 MM) Natriumazid in 150 ccm Alkohol bei Siedehitze etwa 2 Stunden verrührt.¹⁾ Der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen. Der nach Befreiung der wäßrigen Lösung von etwas unverändertem Phenylsenföls durch Ausäthern beim Ansäuern ausfallende Niederschlag stellte, aus Chloroform umkrystallisiert, glänzende verfilzte Nadelchen dar, die bei 152° schmelzen und die die von M. Freund und H. Hempel²⁾ und andererseits von Oliveri-Mandalà und F. Noto³⁾ angegebenen Eigenschaften zeigen.

0,0788 g Subst.: 22,0 ccm N (21° , 748 mm). — 0,239 g Subst.: 0,3093 g $BaSO_4$.

$C_7H_6N_4S$ Ber. N 31,47 S 17,97
Gef. „ 31,09 „ 17,76

¹⁾ Vgl. dazu Ber. 55, 1295 (1922); 63, 970 (1930).

²⁾ Ber. 28, 79 (1895).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1913, I, 2024; 1914, II, 1153; 1922, I, 97.

Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol ist nicht in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in Äther, heißem Alkohol, Chloroform, Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Eine Probe Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol zeigt, mit gepulvertem Kali erhitzt, deutlich Geruch nach Phenylsenföl und liefert dann bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure.

Wenn E. Oliveri-Mandalà und F. Noto¹⁾ bei der Spaltung des von ihnen aus Phenylsenföl und ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure bei 60—70° erhaltenen Körpers vom Schmelzpunkt 158°, den R. Stollé²⁾ als Phenyl-1-amino-5-tetrazol erkannte, mit Alkali Phenylsenföl erhalten haben wollen, so ist dies nur auf eine Verunreinigung mit Phenyl-1-mercaptotetrazol zurückzuführen.

Salze des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols

1. Kaliumsalz. Eine Lösung von 4,5 g (25 MM) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol in Alkohol, mit 249 ccm n/10 KOH bis zur Neutralisation (Ber. 250 ccm, Phenolphthalein als Indicator) versetzt, hinterließ beim Eindampfen das Kaliumsalz, das unscharf bei 240° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt.

2. Natriumsalz. Die Lösung von 8,9 g (50 MM) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol in 100 ccm halbnorm. Natronlauge (= 50 MM NaOH) wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Das aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes durch Zusatz von viel Benzol in glänzenden Blättchen ausgefällte Natriumsalz schmilzt bei 96° und beginnt bei weiterem Erhitzen bei etwa 145° sich zu zersetzen.

0,0860 g Subst.: 21,2 ccm N (20°, 748 mm). — 0,4291 g Subst.: 0,1506 g Na₂SO₄.

C ₇ H ₅ N ₄ SNa	Ber. N 28,00	Na 11,49
	Gef. „ 27,61	„ 11,36

3. Das Ammoniumsalz wurde durch Eindampfen einer Lösung von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol in überschüssigem Ammoniak und Krystallisation des Rückstandes aus heißem

¹⁾ Gaz. Chim. 43, I, 315 (1913).

²⁾ Ber. 55, 1289 (1922).

Alkohol gewonnen. Krystallpulver, das sich bei etwa 176° zu zersetzen beginnt.

0,0978 g Subst.: 81,2 ccm N (19°, 754 mm).

$C_7H_6N_4S$ Ber. N 35,9 Gef. N 36,2

Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol löslich.

4. Bleisalz. Der bei Zusatz von Bleiacetatlösung zu einer wäßrigen Lösung von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazolnatrium ausfallende weiße, käsige Niederschlag lieferte, aus starker Essigsäure umkrystallisiert, Blättchen, die bei etwa 224° unter Dunkelfärbung schwach verpuffen.

0,1782 g Subst.: 81,5 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{11}H_{10}N_4S_2Pb$ Ber. N 19,96 Gef. N 19,85

Ammoniumsalz des o-Tolyl-1-mercapto-5-tetrazols

Eine Lösung des letzteren¹⁾ in wäßrigem Ammoniak wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, ein feines Krystallpulver vom Schmp. 157° dar. Löslich in Wasser und heißem Alkohol, nicht in Äther und Chloroform.

m-Xylyl-1-mercapto-5-tetrazol

wurde durch Verrühren von m-Xylylsenöl mit Natriumazid in alkoholischer Aufschlämmung bei Siedehitze gewonnen und in der bei der Darstellung des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols angegebenen Weise weiterverarbeitet. Aus Alkohol feine Nadeln, die bei 141° unter Zersetzung schmelzen.

0,1858 g Subst.: 45,7 ccm N (22°, 751 mm).

$C_9H_{10}N_4S$ Ber. N 27,18 Gef. N 27,37

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich nur wenig in alkalischem Ammoniak oder auf Zusatz von Salpetersäure löst.

¹⁾ Ber. 55, 1296 (1922).

β -Naphthyl-1-mercapto-5-totrazol

wurde in der üblichen Weise aus β -Naphthylsenföhl durch längeres Verrühren mit Natriumazid in Alkohol bei Siedehitze gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen, die bei 164° unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbung schmelzen.

0,0724 g Subst.: 15,6 ccm N (21° , 760 mm).

$C_{11}N_4S$ Ber. N 24,56 Gef. N 24,41

Kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich. Die wäßrige Aufschlämmung zeigt deutlich saure Reaktion und geht auf Zusatz von Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak in Lösung. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischer Quecksilberchloridlösung weiße Niederschläge.

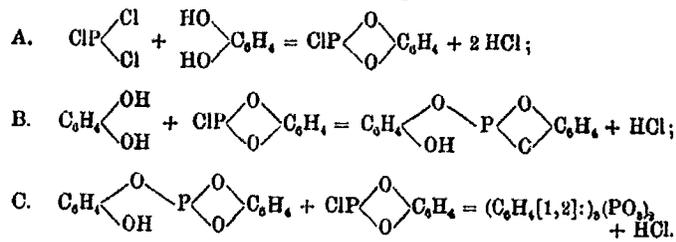
Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen
Technischen Hochschule in Brünn¹⁾

Über den Mechanismus der Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxyphosphordichloriden auf Brenzcatechin

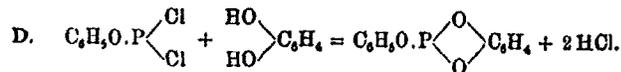
Von Ludwig Anschütz und Hans Walbrecht²⁾

(Eingegangen am 29. Dezember 1931)

Den Mechanismus der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin hat kürzlich der eine von uns (L. A.) in Gemeinschaft mit W. Broeker³⁾ aufgeklärt. Der Vorgang vollzieht sich im wesentlichen in folgenden drei Phasen:



Wenn man bei dieser Umsetzung das Phosphortrichlorid durch Phenoxyphosphordichlorid ersetzt, so sollte man annehmen, daß sich die Reaktion auf folgenden Vorgang beschränken würde, der obiger Gleichung A analog wäre:



¹⁾ Die folgende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und in Brünn vollendet.

²⁾ Ein Teil der nachstehend beschriebenen Versuche bildet das experimentelle Material, das der Inaugural-Dissertation von Hans Walbrecht (Marburg 1930) zugrunde liegt.

³⁾ Ber. 61, 1264 (1928).

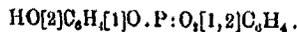
Es sollte also bei dieser Umsetzung das Phenyl-o-phenylen-phosphit entstehen. Da diese Verbindung in größerer Menge gebraucht wurde, hat der eine von uns (L. A.) gemeinsam mit W. Broecker ihre Darstellung auf dem vorstehend (D) skizzierten Wege unternommen. Dieser führte denn auch zum Ziel, doch wurden gleichzeitig ungemein überraschende Beobachtungen gemacht, die das Auftreten gänzlich neuartiger Isomererscheinungen bei Phosphorigsäure-estern vorläuschten. Die Reaktion zwischen Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin wurde daher einem näheren Studium unterzogen¹⁾, doch hat sich hierbei eine befriedigende Deutung unserer Beobachtungen zunächst nicht ergeben.

Zur Erkenntnis der sich hier abspielenden Vorgänge sind wir erst gelangt, als die Einwirkung einer größeren Anzahl von Aroxy- und Alkoxy-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin untersucht wurde. Diese Umsetzungen liefern (besonders leicht bei Verwendung aliphatischer Esterchloride der Phosphorigsäure) neben den zu erwartenden (flüssigen) Reaktionsprodukten ($\text{RO.P:O}_2:\text{C}_6\text{H}_4$) bei kurzer Versuchsdauer prachtvolle Krystallabscheidungen. Läßt man dagegen die Reaktionsteilnehmer viele Stunden bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken, so erhält man nicht die krystallisierten Substanzen, doch liefert die Aufarbeitung der Ansätze durch Vakuumdestillation außer den normalen Umsetzungsprodukten noch sehr hoch siedende (flüssige) Fraktionen. Die krystallisierten Nebenprodukte waren überaus hygroskopisch und zeigten in allen Fällen überraschenderweise ziemlich nahe beieinander (zwischen 107° und 117°) liegende Schmelzpunkte. Der aus Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin erhaltene feste Körper schien zunächst auf Grund der Analysenergebnisse mit Phenyl-o-phenylen-phosphit isomer zu sein, doch war er verschieden von dem zum Vergleich dargestellten Phenyl-phosphinsäure-ester des Brenzcatechins²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(:\text{O})(:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_4)$.

¹⁾ Der Anteil von W. Broecker an diesen Vorversuchen ist aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit zu ersehen.

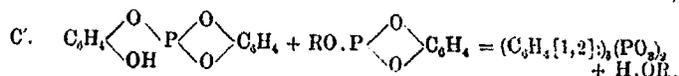
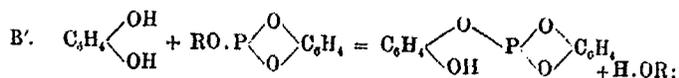
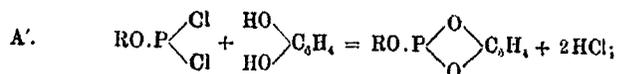
²⁾ Literatur über Umwandlung neutraler Phosphorigsäure-ester in Phosphinsäure-ester: A. Arbusow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 687 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, II, 1639; T. Mitobedzki u. K. Szulgin, Chemik Polski 15, 66 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 914.

Schließlich stellte man fest, daß die krystallisierten Reaktionsprodukte bei der nicht zu umgehenden Reinigung mit Petroläther erhebliche Mengen dieses Lösungsmittels einschließen, die sie nur in geschmolzenem Zustande bei längerem Verweilen im Vakuum wieder abgeben. Erst nachdem dies erkannt war, konnten brauchbare Analysenzahlen erhalten werden. Aus diesen ergab sich dann, daß die krystallisierten Abscheidungen in allen untersuchten Fällen miteinander identisch waren, und zwar bestehen sie aus dem von L. Anschütz und W. Broecker¹⁾ aufgefundenen *o*-Oxyphenyl-*o*-phenylen-phosphit,



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den hochsiedenden flüssigen Nebenprodukten der von uns ausgeführten Umsetzungen. Auch sie erwiesen sich als identisch, und zwar stellen sie *o*-Phenylen-phosphit²⁾ dar.

Wie kommt es nun zur Bildung dieser ständigen Nebenprodukte? Am nächsten liegt die Annahme, daß sie ihre Entstehung Umesterungsvorgängen verdanken; man hätte also anzunehmen, daß die einwertigen Phenole und aliphatischen Alkohole vom Brenzcatechin aus ihren Phosphorigsäure-estern teilweise verdrängt werden. Es würden sich mithin die untersuchten Reaktionen in drei Phasen und völlig analog abspielen wie die Umsetzung zwischen Phosphortrichlorid und Brenzcatechin:



¹⁾ Ber. 61, 1266 (1920). Dort ist die Verbindung als *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit bezeichnet. Wir nennen bei den hier beschriebenen Aryl- und Alkyl-*o*-phenylen-phosphiten stets an erster Stelle den einwertigen Rest, durch den sich diese Verbindungen unterscheiden.

²⁾ Literatur: W. Knauer, Ber. 27, 2570 (1894); R. Anschütz u. W. Posth, Ber. 27, 2751 (1894); L. Anschütz u. W. Broecker, Ber. 61, 1266 (1928).

Wie ersichtlich, entsprechen die Gleichungen A', B', C' vollkommen den Gleichungen A, B, C, aus denen sie hervorgehen, wenn man ein Cl-Atom durch die RO-Gruppe ersetzt.

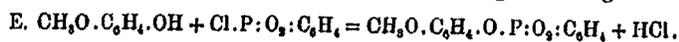
Wenn diese Auffassung richtig ist, so sollte man nach Ablauf der Umsetzungen unveränderte Anteile der als Ausgangsmaterial verwendeten Esterchloride, $RO.PCl_2$, isolieren können, da der durch Gleichung A' dargestellte Vorgang nicht quantitativ verläuft. Ferner sollte sich das Auftreten von Phenolen bzw. Alkoholen nachweisen lassen, die sich bei den Umesterungsreaktionen B' und C' bilden. Beide Annahmen treffen in der Tat zu. Allerdings lassen sich nur geringe Mengen von Esterchloriden und Phenolen herausarbeiten, wie ohne weiteres verständlich ist, da zwischen ihnen wiederum eine Reaktion eintreten kann und auch zweifellos eintritt. Die Bildung aliphatischer Alkohole kann nur indirekt nachgewiesen werden; diese unterliegen nämlich gleich nach ihrer Entstehung unter dem Einfluß des in erster Reaktionsphase (A') gebildeten Chlorwasserstoffs einer Umwandlung in die zugehörigen leichtflüchtigen Alkylhalogenide. Bei entsprechender Versuchsanordnung konnte z. B. das bei der Verwendung von Äthoxyphosphor-dichlorid reichlich entstehende Äthylchlorid festgehalten und mit voller Sicherheit analytisch identifiziert werden. Dieser Befund erklärt auch, warum Brenzcatechin aliphatische Alkohole aus ihren Phosphorigsäure-estern leichter verdrängt als Phenole: Das Gleichgewicht zwischen den beiden konkurrierenden Alkoholen und der Säure verschiebt sich schnell zugunsten des Brenzcatechins, wenn der andere Alkohol durch Umwandlung in ein flüchtiges Halogenid aus dem Ansatz ausscheidet.

Die von uns studierten Reaktionen werden so einer einheitlichen Auffassung zugänglich.¹⁾ Um diese möglichst weit-

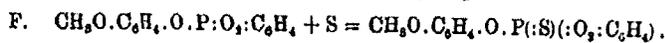
¹⁾ T. Mitobędzki u. K. Szulgin, a. a. O., erklären die Einwirkung von Alkoholen auf Triphenyl-phosphit ebenfalls durch eine „Umtauschreaktion“. Da nach den Beobachtungen von A. Arbusow, a. a. O., sowie T. Mitobędzki u. A. Sachnowski, Chemik Polski 15, 34 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 911, Chlorwasserstoff mit Trialkylphosphiten unter Bildung von Alkylchloriden reagiert, so könnte auch bei den Umsetzungen von Alkoxyphosphor-dichloriden mit Brenzcatechin das Auftreten von Alkylchloriden wenigstens teilweise auf einen ähn-

gehend experimentell zu stützen, prüften wir, ob der in Gleichung B' formulierte Umesterungsvorgang auch für sich gesondert verläuft. Zu diesem Zweck ließen wir Brenzcatechin und Äthyl-o-phenylen-phosphit bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Salzsäuregas aufeinander einwirken. Während im ersteren Falle keine merkliche Umsetzung eintrat, fand unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs glatte Umesterung zu o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit statt, wobei als Nebenprodukt Äthylchlorid gefaßt werden konnte. Dieser Versuch zeigt übrigens auch, daß der bei der Umsetzung von Phosphorigsäure-esterchloriden mit Brenzcatechin entstehende Chlorwasserstoff (Gleichung A') zum weiteren Ablauf der Reaktion (zunächst Gleichung B') unbedingt erforderlich ist.

Schließlich wurde das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit einer eingehenden Bearbeitung unterzogen, da L. Anschütz und W. Broeker¹⁾ die Anwesenheit von freiem Hydroxyl in dieser Verbindung nur qualitativ nachgewiesen haben. Sie stellten nämlich fest, daß sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit Chlorwasserstoff entwickelt, doch zersetzte sich das Acetylierungsprodukt bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren. Wie wir fanden, läßt sich das gesuchte o-Acetoxyphenyl-o-phenylen-phosphit in analysenreinem Zustande isolieren, wenn man die Destillation im Hochvakuum vornimmt. Dagegen gelang es nicht, das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit zu methylieren. Doch haben wir zur Darstellung seines Methyläthers folgenden Ausweg mit Erfolg beschritten, der Gleichung B analog ist:



Der so erhaltene (flüssige) Methyläther wurde durch Addition von Schwefel näher charakterisiert, wobei sich das ihm entsprechende (schön krystallisierte) Thiophosphat bildete:



lichen Vorgang zwischen den Reaktionsprodukten der Gleichung A' zurückgeführt werden. Wollte man eine solche Umsetzung für die Bildung von Alkylchloriden allein verantwortlich machen, so würde damit eine einheitliche Auffassung der von uns untersuchten Reaktionen unmöglich.

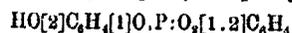
¹⁾ Ber. 61, 1266 (1928).

Die Darstellung derartiger Additionsprodukte¹⁾ hat uns auch zur Kennzeichnung anderer Phosphorigsäure-ester gelegentlich gute Dienste geleistet.

Den Brüner Chemischen Werken Hochstetter & Schikardt A.-G. sowie Schieferstein & Dvořáček, insbesondere Herrn Präsidenten Dr. h. c. A. Hochstetter und Herrn K. Schieferstein, sind wir für gütige Überlassung großer Mengen von flüssiger Luft für Hochvakuumdestillationen zu herzlichem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

I. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit²⁾,



1. Darstellung durch Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxy-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin

Folgende Esterchloride der Phosphorigsäure wurden mit Brenzcatechin umgesetzt: Phenoxy-phosphor-dichlorid, o-, m- und p-Kresyl-phosphor-dichlorid, Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy- und n-Butoxy-phosphor-dichlorid. Die Esterchloride wurden in der ein- bis mehrfachen Menge absolut trockenen Benzols gelöst, worauf man die äquimolekulare Menge Brenzcatechin zugab. Bei Verwendung aromatischer Esterchloride tritt die Reaktion erst auf dem Wasserbade ein, Alkyl-phosphor-dichloride setzen sich dagegen mit Brenzcatechin bereits bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit um. In letzterem Falle scheiden sich bald reichliche Mengen von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit in krystallisierter Form ab; dennoch ist es vorteilhaft, die Reaktion in der Wärme zu Ende zu führen. Soll die Ausbeute an o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit nicht zugunsten der Bildung von o-Phenylen-phosphit leiden, so ist die Erhitzungsdauer nicht über 2 Stunden auszudehnen. Kühlt man hierauf die Ansätze mit Eis-Kochsalz-Kältemischung, so scheidet sich das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit in nadel-förmigen Krystallen ab. Schließlich erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallaggregat. Nach dem Abnutschen und Waschen

¹⁾ Vgl. R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. 253, 118 (1889).

²⁾ Vgl. I. Anschütz u. W. Broecker, Ber. 61, 1206 (1928).

mit absolutem Petroläther erhält man das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit in einer Ausbeute bis zu 50% d. Th. (berechnet auf Brenzcatechin). Das so dargestellte Produkt wird jedoch erst analysenrein, wenn man es zur Beseitigung des eingeschlossenen Petroläthers etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in geschmolzenem Zustande (im Ölbad von 120—130°) verweilen läßt. Bei allen Operationen ist auf strengsten Ausschluß der Luftfeuchtigkeit zu achten.

Das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit schmilzt in völlig reinem Zustande bei 117—118°. Oft ist der Schmelzpunkt bis zu 10° herabgesetzt und kann dann weder durch weiteres Waschen der Substanz mit Petroläther noch durch Umkristallisieren aus Benzol erhöht werden, was wir auf die ungewöhnlich große Wasserempfindlichkeit der Verbindung zurückführen. Eine aus Phenoxyphosphordichlorid¹⁾ und Brenzcatechin dargestellte Probe der Substanz wurde mit o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit verglichen, das nach der Vorschrift von L. Anschütz und W. Broecker²⁾ bereitet war. Beide Körper schmolzen für sich und miteinander gemischt bei 109 bis 111°. Für das spez. Gewicht der geschmolzenen Verbindung fanden wir als Mittelwert von zwei Bestimmungen an Material verschiedener Herkunft³⁾: $d_4^{27} = 1,256$. Bei der Destillation unter vermindertem Druck erleidet das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit meist eine ganz geringfügige Zersetzung. Über die auf zahlreichen Wegen dargestellte Verbindung liegt ein großes analytisches Material vor, aus dem nur einige Analysen herausgegriffen werden sollen:

0,2691 g Subst.⁴⁾: 0,5761 g CO₂, 0,0962 g H₂O. — 0,5905, 0,0780 g Subst.⁵⁾: 1,2488, 0,1666 g CO₂, 0,1901, 0,0255 g H₂O. — 0,2544, 0,1777 g Subst.⁶⁾: 0,1142, 0,0797 g Mg₂P₂O₇. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0,1615, 0,3746, 0,4566 g Subst.⁶⁾ in 16,41 g Benzol: $\Delta = 0,194^\circ, 0,446^\circ, 0,540^\circ$ ($K = 5140$)

¹⁾ Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. 239, 310 (1887).

²⁾ Ber. 61, 1266 (1928).

³⁾ Näheres über diese Bestimmungen: Inaugural-Dissertation von Hans Walbrecht (Marburg 1930), S. 26.

⁴⁾ Dargestellt aus Phenoxyphosphordichlorid und Brenzcatechin.

⁵⁾ Dargestellt aus n-Propoxyphosphordichlorid und Brenzcatechin.

⁶⁾ Dargestellt aus p-Kresylphosphordichlorid und Brenzcatechin.

$C_{11}H_9O_4P$	Ber. C 58,0	H 3,7	P 12,5	M 248
	Gef. „ 58,4	„ 4,0	„ 12,5	„ 261
	„ 57,7	„ 3,6	„ 12,5	„ 268
	„ 58,3	„ 3,7		„ 265

Im Gegensatz zu einfachen Phosphorigsäure-estern läßt sich das *o*-Oxyphenyl-*o*-phenylen-phosphit nicht mit Schwefel bei erhöhter Temperatur zu einem wohl charakterisierten Additionsprodukt vereinigen. Es tritt vielmehr Zersetzung ein, die durch Einwirkung von Schwefel auf die freie phenolische Hydroxylgruppe eingeleitet werden dürfte.

2. Darstellung von *o*-Oxyphenyl-*o*-phenylen-phosphit aus Bronzcatechin und Äthyl-*o*-phenylen-phosphit¹⁾ bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (Umesterung gemäß Gleichung B)

Die Reaktionskomponenten wurden ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei Wasserbadtemperatur unter ständigem Einleiten von absolut trockenem Chlorwasserstoff miteinander umgesetzt. Hierbei entwich aus dem Rückflußkühler das sich bei der Reaktion bildende Äthylchlorid. Nach dem Erkalten des Ansatzes kristallisierte *o*-Oxyphenyl-*o*-phenylen-phosphit in reichlichen Mengen aus. Die Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte neben unverändertem Äthyl-*o*-phenylen-phosphit das Endprodukt der Reaktion: *o*-Phenylen-phosphit.²⁾

3. *o*-Acetoxyphenyl-*o*-phenylen-phosphit

74 g *o*-Oxyphenyl-*o*-phenylen-phosphit erhitzte man, in Benzol (150 ccm) gelöst, mit der äquimolekularen Menge (25 g) Acetylchlorid unter Rückfluß auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhörte, was etwa 8 Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Abtreiben des Benzols unterwarf man den Ansatz der Destillation im Hochvakuum: Fraktion I, Sdp.₃ 70—135° (Badtemp. 120—165°), im wesentlichen unverändertes *o*-Oxyphenyl-*o*-phenylen-phosphit; Fraktion II, Sdp.₃ 135—190° (Badtemp. 165—230°), in der Hauptsache das

¹⁾ Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung folgt unter III., 2.

²⁾ Isolierung und Nachweis der verschiedenen Verbindungen gemäß den Angaben unter III., 2.

gesuchte Acetylierungsprodukt; Fraktion III, Sdp₃ 190—230° (Badtemp. 230—260°), vorwiegend o-Phenylen-phosphit.¹⁾ Während Fraktion I fest wurde, blieben die Fraktionen II und III flüssig; aus Fraktion II schieden sich jedoch allmählich nicht unerhebliche Mengen einer kristallisierten Verbindung aus, in der Brenzcatechin-diacetat erkannt wurde.²⁾ Fraktion II lieferte nach zweimaliger Wiederholung der Hochvakuumdestillation analysenreines o-Acetoxyphenyl-o-phenylen-phosphit:

4,532 mg Subst.³⁾: 9,577 mg CO₂, 1,624 mg H₂O.⁴⁾ — 0,1034 g Subst.⁵⁾: 0,2203 g CO₂, 0,0363 g H₂O. — 0,1884, 0,2521 g Subst.⁶⁾: 0,0640, 0,1004 g Mg₃P₂O₇. — 0,2628 g Subst.⁷⁾: 0,1000 g Mg₃P₂O₇.

C ₁₄ H ₁₁ O ₄ P	Ber. C 57,9	H 3,8	P 10,7
Gef. „	57,6, 58,1	„ 4,0, 3,9	„ 10,9, 11,1, 10,6

Das völlig reine o-Acetoxyphenyl-o-phenylen-phosphit, Sdp_{0,03} 135° (Badtemp. 155°), stellt eine farblose ölige Flüssigkeit dar. Mit Schwefel reagiert es bei erhöhter Temperatur ebensowenig glatt wie das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (vgl. I., 1).

4. o-Methoxyphenyl-o-phenylen-phosphit Darstellung gemäß Gleichung E

Guajacol (6 g) und Brenzcatechyl-phosphor-monochlorid⁸⁾ (8,5 g) wurden 8 Stunden auf 130° erhitzt. Die hierauf vor-

¹⁾ Bei erneuter Hochvakuumdestillation: Sdp_{0,01} 180° (Badtemperatur 205—210°). Literatur: W. Knauer, Ber. 27, 2570 (1894); R. Anschütz u. W. Posth, Ber. 27, 2751 (1894); L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 61, 1266 (1928). Vgl. auch die Angaben unter II., 1, b) und III., 2.

²⁾ Nach dem Waschen mit Petroläther und Äther schmolz der Körper für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat bei 61 bis 62°. Sdp_{0,01} 120—122° (Badtemp. 145—150°). Literatur: C. Nachbaur, Ann. Chem. 107, 246 (1858); H. Voswinckel, Ber. 42, 4652 Anm. (1909).

³⁾ Das verarbeitete o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit war aus Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin, wie oben (I., 1) beschrieben, dargestellt.

⁴⁾ Mikroanalyse von Herrn Ing. Dr. W. Ruziczka, Brünn.

⁵⁾ Das verarbeitete o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit war aus Phosphortrichlorid und Brenzcatechin nach L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 61, 1265 (1928), dargestellt.

⁶⁾ Darstellung nach L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 61, 1267 (1928).

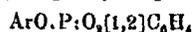
genommene Hochvakuumdestillation lieferte nach einem un-
 beträchtlichen (etwa 20%) Vorlauf das o-Methoxyphenyl-o-
 phenylphenyl-phosphit in Form einer wasserklaren, schwer beweg-
 lichen Flüssigkeit. Sdp._{0,13} 137° (Badtemp. 178°); Sdp.₁₃ 184°
 (Badtemp. 220°).

0,2542 g Subst.: 0,5578 g CO₂, 0,1030 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₁ O ₄ P	Ber. C 59,5	H 4,2
	Gef. „ 59,8	„ 4,5

Nähere Charakterisierung durch Anlagerung von Schwefel
 (vgl. IV., 4).

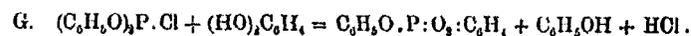
II. Aryl-o-phenylphenylphosphite,



1. Phenyl-o-phenylphenylphosphit

a) Darstellung auf verschiedenen Wegen
 (nach Versuchen von W. Broecker)

Phenyl-o-phenylphenylphosphit wurde erstmalig erhalten aus
 Di-phenoxyphosphor-monochlorid¹⁾ (13 g) und Brenzcatechin
 (4 g) durch Erwärmen in Benzol (10 ccm); vermutlich vollzieht
 sich die Reaktion im Sinne folgender Gleichung:

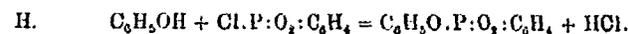


Vakuumdestillation des Ansatzes: Fraktion I, Sdp.₁₃ 77—79°
 (Badtemp. 110°), Phenol; Fraktion II, Sdp.₁₁ 152° (Badtemp.
 175°), Phenyl-o-phenylphenylphosphit. Die neue Verbindung ist
 flüssig; sie lieferte folgende Analysenzahlen:

0,1050, 0,2046 g Subst.: 0,0512, 0,0969 g Mg₃P₂O₇.

C ₁₇ H ₉ O ₃ P	Ber. P 13,4	Gef. P 13,6, 13,2
---	-------------	-------------------

Phenyl-o-phenylphenylphosphit entsteht ferner bei Wasserbad-
 temperatur aus Phenol (3 g) und Brenzcatechylphosphor-mono-
 chlorid²⁾ (6 g):



¹⁾ Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem.
 230, 310 (1887).

²⁾ Darstellung nach L. Anschütz u. W. Broecker, Ber. 61, 1267
 (1928).

Das Reaktionsprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt: Sdp.₁₂ 150° (Badtemp. 170°). Nähere Charakterisierung durch Anlagerung von Schwefel (vgl. IV., 1).

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert vor allem die Bildungsweise, welche durch Gleichung D wiedergegeben wird. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten (Phenoxy- phosphordichlorid¹⁾ und Brenzcatechin in äquimolekularen Mengen) erfolgte in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade. Der nach dem Erkalten abgeschiedene feste Körper wurde abgenutscht, die Mutterlauge nach dem Verjagen des Benzols der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen: Fraktion I, Sdp.₁₀ 150° (Badtemp. 175°); Fraktion II, Sdp.₁₃ 210—228° (über freier Flamme). Fraktion I wurde durch Schwefeladdition als Phenyl-o-phenylen-phosphit charakterisiert (vgl. IV., 1). Aufklärung des festen Körpers und der höher siedenden Fraktion, die seinerzeit nicht gelang, nachstehend:

b) Aufklärung der Reaktion zwischen Phenoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin

Umsetzung nach der soeben gegebenen Vorschrift. Das abgeschiedene o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (Identifizierung unter I., 1) nutschte man ab, worauf die Mutterlauge einer sorgfältigen Fraktionierung unter vermindertem Druck unterzogen wurde. Man erhielt hierbei: 1. Phenol, Sdp.₁₅ 75—85° (Badtemp. 110—120°); 2. Phenoxy-phosphordichlorid, Sdp.₁₅ 90—105° (Badtemp. 120—140°); 3. Phenyl-o-phenylen-phosphit, Sdp.₁₃ 154° (Badtemp. 190°); 4. o-Phenylen-phosphit, Sdp.₁₂ 220—240° (über freier Flamme). Von den herausfraktionierten vier Verbindungen überwiegt das Phenyl-o-phenylen-phosphit bei weitem (etwa $\frac{3}{4}$). Dennoch beträgt die Ausbeute an dieser Verbindung nur etwa 35% d. Th., da etwa die Hälfte des ursprünglichen Ansatzes der Umesterung zu o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit anheimfällt.

Bei der Identifizierung der vorstehend genannten Phosphorsäure-ester spielt das Ergebnis der Verseifung eine

¹⁾ Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. 239, 310 (1887).

wesentliche Rolle.¹⁾ Unterstützt wurde dieses im Falle des Phenyl-o-phenylen-phosphits durch eine Phosphorbestimmung:

0,2543 g Subst.: 0,1214 g $Mg_3P_2O_7$.

$C_{12}H_8O_3P$ Ber. P 13,4 Gef. P 13,3

c) Der Bronzocatechin-ester der Phenyl-phosphinsäure,
 $C_6H_5.P(O)(O_2:C_6H_5)$ (nach Versuchen von W. Broeker)

Darstellung aus Phenyl-phosphor-oxychlorid²⁾ (19,5 g) und Bronzocatechin (11 g):

J. $C_6H_5.P(O)Cl_2 + (HO)_2C_6H_4 = C_6H_5.P(O)(O_2:C_6H_5) + 2HCl$.

Man erhitzte die Reaktionskomponenten $\frac{3}{4}$ Stunden im Sandbade auf 160—180°. Das hierbei gebildete dickflüssige Öl unterwarf man der Vakuumdestillation: Sdp., 206° (Badtemp. 232°). Der so erhaltene Bronzocatechinester der Phenylphosphinsäure geht nach einiger Zeit in kristallisierten Zustand über.³⁾ Er ist leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. Schmelzpunkt aus Benzol 124—125°.

0,1295 g Subst.: 0,0614 g $Mg_3P_2O_7$. — Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0,0096, 0,0190 g Substanz in 0,1104, 0,1438 g Campher: $d = 14,5^\circ, 22,0^\circ$ ($K = 40000$).

$C_{12}H_8O_3P$ Ber. P 13,4 M 232
Gef. „ 13,2 „ 240, 241

2. Tolylo-phenylen-phosphite

Die drei möglichen Tolylo-phenylen-phosphite bereitete man aus o- bzw. m- bzw. p-Kresyl-phosphor-dichlorid⁴⁾ und Bronz-

¹⁾ Nach erfolgter Hydrolyse lassen sich Phenol und Bronzocatechin durch Tribromphenolbildung bzw. durch die Bleiacetatprobe nebeneinander nachweisen. Erstere Reaktion wird freilich sehr bald durch dunkelgefärbte Produkte verschleiert, die bei der Einwirkung von Brom auf Bronzocatechin entstehen.

²⁾ Gewinnung nach A. Michaelis, Ann. Chem. 181, 301 (1876); dort als Phosphenyloxychlorid bezeichnet.

³⁾ Anreiben der Krystalle mit Benzol beschleunigt diese Umwandlung.

⁴⁾ Darstellung der o- und p-Verbindung nach Wilhelm Strecker und Charlotte Grossmann, Ber. 49, 81, 83 (1916); m-Kresyl-phosphor-dichlorid erhält man nach W. Broeker, dies. Journ. [2] 118, 287f. (1928).

catechin. Im Falle der o- und m-Verbindung wurde das entstandene Reaktionsgemisch ebenso sorgfältig und mit völlig entsprechenden Ergebnissen durchgearbeitet¹⁾ wie im Falle des niedrigen Homologen (vgl. II., 1, b). Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung der bei diesen Umsetzungen erhaltenen, bisher nicht dargestellten Tolylo-phenylphosphite.

a) o-Tolylo-phenylphosphit

Farblose Flüssigkeit. Sdp.₁₃ 159—160° (Badtemp. 190—195°).

0,1346, 0,1125 g Subst.: 0,3116, 0,2617 g CO₂, 0,0549, 0,0457 g H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0,2670, 0,5062 g Substanz in 15,83 g Benzol: $\Delta = 0,341^\circ$, $0,657^\circ$ ($K = 5140$).

C ₁₁ H ₁₁ O ₃ P	C 63,4	H 4,5	M 246
„	63,1, 63,4	„ 4,6, 4,5	„ 254, 250

b) m-Tolylo-phenylphosphit

Farblose Flüssigkeit. Sdp.₁₁ 158—159° (Badtemp. 200°).

0,2700, 0,1788 g Subst.: 0,1242, 0,0795 g Mg₃P₂O₇.

C ₁₁ H ₁₁ O ₃ P	Ber. P 12,8	Gef. P 12,8, 12,8
--	-------------	-------------------

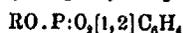
c) p-Tolylo-phenylphosphit

Sdp.₁₃ 164° (Badtemp. 200—205°). Beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure-Kältemischung und Reiben mit einem Glasstabe Übergang in kristallisierten Zustand. Schmelzpunkt aus Petroläther 25°.

0,1112, 0,1475 g Subst.: 0,2581, 0,3405 g CO₂, 0,0457, 0,0614 g H₂O. — 0,1800, 0,1947 g Subst.: 0,0580, 0,0884 g Mg₃P₂O₇. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0,1702, 0,2749, 0,3449 g Substanz in 16,51 g Benzol: $\Delta = 0,237^\circ$, $0,367^\circ$, $0,455^\circ$ ($K = 5140$).

C ₁₁ H ₁₁ O ₃ P	Ber. C 63,4	H 4,5	P 12,6	M 246
Gef. „	63,3, 63,0	„ 4,6, 4,7	„ 12,4, 12,6	„ 224, 233, 236

III. Alkyl-o-phenylphosphite



Die Alkyl-o-phenylphosphite, wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, bereitet man aus Alkylphosphordichlorid

¹⁾ Näheres hierüber: Inaugural-Dissertation von H. Walbrecht (Marburg 1930), S. 32 f.

chloriden¹⁾ und Brenzcatechin, wie unter I., 1 angegeben. Nach Abnutzen des ausgeschiedenen o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits Vakuumdestillation der Mutterlauge, wobei das gewünschte Alkyl-o-phenylen-phosphit als erste Fraktion übergeht (näheres unter III., 2).

1. Methyl-o-phenylen-phosphit

Sdp.₁₅ 76—77° (Badtemp. 100—105°).

0,1101 g Subst.: 0,0718 g Mg₃P₂O₇.

C₇H₉O₃P Ber. P 13,2 Gef. P 13,2

2. Äthyl-o-phenylen-phosphit

Sdp.₁₁ 83—84° (Badtemp. 105°).

0,1635 g Subst.: 0,0970 g Mg₃P₂O₇.

C₉H₉O₃P Ber. P 16,9 Gef. P 16,5

Zum Studium des Ablaufs der Reaktion zwischen Alkoxy-phosphor-dichloriden und Brenzcatechin verfolgte man die Umsetzung äquimolekularer Mengen von Äthoxy-phosphor-dichlorid (44 g) und Brenzcatechin (33 g) genauestens, wobei folgende Verbindungen gefaßt wurden: 1. Chlorwasserstoff, in den Abgasen der Reaktion; 2. Äthylchlorid, ebenfalls in den Abgasen; 3. Äthoxy-phosphor-dichlorid, mitgerissene Spuren in den Abgasen; 4. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, krystallisiert ausgeschieden und abgenutzt; 5. Äthyl-o-phenylen-phosphit, Sdp.₁₅ 75—110° (Badtemp. 105—140°); 6. o-Phenylen-phosphit, Sdp.₁₁ oberhalb 200° (über freier Flamme) unter partieller Zersetzung. Sdp._{0,3} 180 bis 181° (Badtemp. 230—232°).

Zur Identifizierung des Äthylchlorids leitete man die Abgase der Reaktion in ein Gefäß, das mit Äther-Kohlensäure-Kältemischung gekühlt war. Das erhaltene Kondensat, das große Mengen von Chlorwasserstoff gelöst enthielt, reinigte man durch mehrfaches langsames Umdestillieren in eine mit Eis-Kochsalzkältemischung gekühlte Vorlage. Zuletzt leitete man

¹⁾ Literatur: N. Menschutkin, Ann. Chem. 130, 343 (1866); W. A. Kowalewsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 217 (1897); Chem. Zentralbl. 1897, 11, 333. Man arbeitet nach der Vorschrift des letztgenannten Autors und unterbricht den Versuch, sobald die Abscheidung fester, gelber Nebenprodukte beginnt (nach etwa 1—1½ Stdn.).

dabei die Dämpfe durch ein Rohr, das mit Calciumoxyd gefüllt war.

0,2038 g Subst.¹⁾: 0,4556 AgCl.

C_7H_5Cl Ber. Cl 55,0 Gef. Cl 55,8

Zur Identifizierung der isolierten Phosphorigsäureester boten die bereits mitgeteilten Beobachtungen einen genügenden Anhalt; nur im Falle des *o*-Phenylen-phosphits schien eine Sicherstellung durch analytische Untersuchung erwünscht:

0,1637 g Subst.: 0,8358 g CO_2 , 0,0441 g H_2O . — 0,2214 g Subst.: 0,1289 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{18}H_{12}O_3P_2$ Ber. C 55,9 H 3,1 P 16,1
Gef. „ 55,9 „ 3,0 „ 16,2

Über die Umesterung von Äthyl-*o*-phenylen-phosphit durch Brenzcatechin in Gegenwart von Chlorwasserstoff ist bereits (I, 2) berichtet worden.

3. *n*-Propyl-*o*-phenylen-phosphit

Sdp.₁₃ 100—102° (Badtemp. 135—140°).

0,1913 g Subst.: 0,1068 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_9H_{11}O_3P$ Ber. P 15,7 Gef. P 15,6

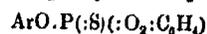
4. *n*-Butyl-*o*-phenylen-phosphit

Sdp.₁₃ 116—117° (Badtemp. 150°).

0,1800 g Subst.: 0,0917 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{13}O_3P$ Ber. P 14,6 Gef. P 14,2

IV. Aryl-*o*-phenylen-thiophosphate



Zur Darstellung dieser Verbindungen erhitzt man Aryl-*o*-phenylen-phosphite mit der berechneten Menge Schwefel unter häufigem Umschütteln solange auf 180—190°, bis sich die gelbe Farbe des Ansatzes aufgehellt hat, was etwa 20 Min. dauert. Beim Erkalten krystallisiert das Additionsprodukt aus. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Äther oder Petroläther, gegebenenfalls nach vorausgegangener Vakuumdestillation.

¹⁾ Die Analysesubstanz brachte man unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure in Kugelröhrchen, die sofort zugeschmolzen wurden. Sodann Bestimmung nach Carius.

1. Phenyl-o-phenylen-thiophosphat

(nach Versuchen von W. Broeker)

Zwei Präparate von Phenyl-o-phenylen-phosphit wurden zwecks Identifizierung (vgl. II., 1) mit Schwefel behandelt. Das aus Phenol und Brenzcatechyl-phosphor-monochlorid erhaltene Phosphit lieferte ein Thiophosphat vom Schmp. 68—69°. Das Umsetzungsprodukt von Phenoxyphosphor-dichlorid und Brenzcatechin lagerte Schwefel zu einer Verbindung an, die bei 70° schmolz¹⁾. Sdp.₁₀ 186° (Badtemp. 215°). Letztere Substanz lieferte bei Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung folgende Werte:

0,0851 g Subst.: 0,0770 g BaSO₄, 0,0857 g Mg₃P₂O₇. — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0,0075 g, 0,0111 g Substanz in 0,1094, 0,1068 g Campher: $\Delta = 10,5^\circ, 15,7^\circ$ ($K = 40000$).

C ₁₃ H ₉ O ₃ SP	Ber. S 12,1	P 11,7	M 264
	Gef. „ 12,4	„ 11,7	„ 261, 265

2. o-Tolyl-o-phenylen-thiophosphat

Sdp.₁₄ 197—200° (Badtemp. 230—240°). Schmelzpunkt aus Äther 87—88°.

0,1160 g Subst.: 0,1016 g BaSO₄, 0,0479 g Mg₃P₂O₇.

C ₁₃ H ₁₁ O ₃ SP	Ber. S 11,5	P 11,2
	Gef. „ 12,0	„ 11,5

3. p-Tolyl-o-phenylen-thiophosphat

Sdp.₁₃ 206—208° (Badtemp. 240°). Schmelzpunkt aus Äther 71—72°.

0,1836 g Subst.: 0,1592 g BaSO₄, 0,0724 g Mg₃P₂O₇.

C ₁₃ H ₁₁ O ₃ SP	Ber. S 11,5	P 11,2
	Gef. „ 11,9	„ 11,0

4. o-Methoxyphenyl-o-phenylen-thiophosphat

Schmelzpunkt aus Äther 93—94°.

4,715 mg Subst.: 9,228 mg CO₂, 1,697 mg H₂O²⁾.

C ₁₃ H ₁₁ O ₄ SP	Ber. C 53,0	H 3,8
	Gef. „ 53,4	„ 4,0.

¹⁾ Bei einer Wiederholung des Versuchs erhielten wir das Thiophosphat mit etwas höher liegendem Schmelzpunkt (aus Äther 71—72°).

²⁾ Mikroanalyse von Herrn Ing. Dr. W. Ruziczka, Brünn.

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen
Technischen Hochschule in Brünn

Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft

Von Ludwig Anschütz

(Eingegangen am 29. Dezember 1931)

Die bereits andernorts¹⁾ dargelegten Vorzüge der Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft dürften diesem Verfahren immer zunehmende Verbreitung sichern. Verbesserungen der bisher für diesen Zweck vorgeschlagenen Methodik erscheinen daher sehr erwünscht. Andererseits müssen Anregungen bedenklich stimmen, die bei vermeidbaren Gefahrenmomenten und Unvollkommenheiten veralteter Verfahren beharren. Von diesen Gesichtspunkten aus soll auf eine kürzlich erschienene „Bemerkung zur Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und aktiver Kohle“ von L. N. Lewin²⁾ näher eingegangen werden.

Wie aus der Überschrift der genannten Veröffentlichung hervorgeht, bedient sich der Autor statt des neuerdings vorgeschlagenen ungefährlichen Silica-Gels¹⁾ wiederum der ursprünglich für diese Zwecke verwendeten aktiven Kohle, die zu schweren Explosionen Veranlassung geben kann, wenn sie durch Springen eines Gefäßes mit flüssiger Luft in Berührung kommt. Daher ist große Vorsicht am Platz; ja man sollte sogar, sofern möglich, mit flüssigem Stickstoff statt mit „flüssiger Luft“ arbeiten, die bekanntlich zumal bei längerem Aufbewahren aus nahezu reinem Sauerstoff besteht. Dieser kann nämlich bei Bruch der Destillationsapparatur schon durch Zusammentreffen mit Dämpfen oder Kondensaten organischer Körper sehr gefährlich werden.

¹⁾ Ludwig Anschütz, Ber. 59, 1791 (1926).

²⁾ Dies. Journ. [2] 126, 217 (1930).

Was die Ausführung der Hochvakuumdestillation angeht, so greift L. N. Lewin auf das Verfahren von A. Wohl und M. S. Losanitsch¹⁾ zurück, das auf der Wirkung eines mit flüssiger Luft gekühlten Adsorptionsmittels beruht und im folgenden kurz als Adsorptionsmethode bezeichnet werden soll. Sie dürfte den Vorzug vor der Methode von E. Erdmanu²⁾ verdienen, der durch Kondensation einer die Apparatur anfüllenden Kohlendioxidatmosphäre mittels flüssiger Luft das benötigte Hochvakuum herstellt; sein Verfahren sei daher kurz als Kondensationsmethode bezeichnet. Es erscheint sehr begreiflich, daß eine Kombination der Adsorptions- und Kondensationsmethode zu den besten Ergebnissen führt. Dieses Verfahren, das als Kombinationsmethode bezeichnet werden soll, wurde erstmalig von Fred Bedford³⁾ und später unabhängig von ihm⁴⁾ in einfacherer Ausführungsform von Ludwig Anschütz⁵⁾ vorgeschlagen. Durch das Zurückgreifen auf die Adsorptionsmethode opfert L. N. Lewin eine Größenordnung des durch die Kombinationsmethode erreichbaren Vakuums⁶⁾, die als Mehraufwand lediglich das Einleiten von trockenem Kohlendioxyd erfordert. Wesentlicher ist, daß letzteres Verfahren schneller wirkt und auch dann noch ein brauchbares Hochvakuum zu erzielen gestattet, wenn die Dichtung der Destillationsapparatur Schwierigkeiten macht.⁷⁾

Als Neuerung bringt Lewin in seiner Arbeit den Vorschlag, bei der Adsorptionsmethode durch Anwendung einer Kapillare ein ruhiges Sieden des Destillationsgutes zu bewirken.

¹⁾ Ber. 38, 4149 (1905).

²⁾ Ber. 36, 3456 (1903).

³⁾ Inaugural-Dissertation (Halle 1906), S. 11 und Skizze 1 im Anhang.

⁴⁾ Die Dissertation Bedfords ist dem Verfasser dieser Notiz erst durch die Arbeit Lewins bekannt geworden.

⁵⁾ Ber. 59, 1791 (1926).

⁶⁾ Der niedrigste von Lewin gemessene Druck betrug 0,026 mm, während das bei der Kombinationsmethode beobachtete Minimum bei 0,003 mm liegt, vgl. Ann. Chem. 454, 97 (1927).

⁷⁾ Die Undichtigkeiten der üblichen Destillationsapparaturen lassen sich natürlich niemals ganz beseitigen. Erhält sich das mit der Wasserstrahlpumpe erzeugte Vorvakuum im geschlossenen Apparat etwa 1 Min. ohne größeren Rückgang, so kann eine Hochvakuumdestillation nach der Kombinationsmethode unbedenklich begonnen werden.

Dies ist in der Tat möglich, ohne daß hierdurch das Hochvakuum beeinträchtigt wird, wie nicht anders zu erwarten war, da Richard Anschütz und Rudolf Böcker¹⁾ sowie später Josef Houben²⁾ die gleiche Erfahrung bei der Kondensationsmethode gemacht haben, die an Leistungsfähigkeit die anderen Methoden kaum erreichen dürfte. Übrigens beruht die Angabe von Lewin auf einem Irrtum, daß bei den später vorgeschlagenen Methoden die Anwendung einer Kapillare nicht vorgesehen sei; zum wenigsten trifft dieser Hinweis nicht auf die von Ludwig Anschütz beschriebene Form der Kombinationsmethode zu.³⁾

Ferner sei bemerkt, daß die von Lewin vorgeschriebene 3- bis 4-stündige Entgasung des Adsorptionsmittels nach früheren Erfahrungen auf $\frac{1}{4}$ Stunde abgekürzt werden kann⁴⁾, wenigstens sofern statt aktiver Kohle aus Aprikosenkernen gewöhnliche Adsorptionskohle oder Silica-Gel verwendet wird, Materialien, die zudem billiger sind. Endlich führt die vom Autor bevorzugte Destillation mit freier Flamme leicht zu Zersetzungen und zur Ablesung von Überhitzungstemperaturen, weshalb sich die Anwendung eines Heizbades empfiehlt.⁵⁾

¹⁾ Ann. Chem. 368, 78 (1909).

²⁾ Ber 52, 1460 (1919).

³⁾ Dies ergibt sich aus der Zeichnung, Ber. 59, 1793 (1926). Ferner haben L. Anschütz und W. Broeker, dies. Journ. [2] 115 881 (1927), gezeigt, daß bei diesem Verfahren selbst Schiffe innerhalb der Apparatur das Hochvakuum nicht beeinträchtigen.

⁴⁾ Vgl. Ludwig Anschütz, Ber. 59, 1794 (1926).

⁵⁾ Vgl. die bei Hermann Behrendt erschienene Broschüre von Richard Anschütz „Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium“, 2. Aufl., S. 23f., Bonn 1895.

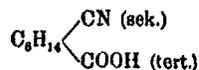
Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Aachen

**Über stereoisomere Campher-nitrilsäuren¹⁾,
sowie über cis- und cis-trans-Camphersäure-
dinitrile und deren Reduktionsprodukte: cis-
und cis-trans-bis-amino-methyl-Camphoecane**

Von J. Brecht und M. de Souza

(Eingegangen am 28. Dezember 1931)

Das cis-Camphersäure-dinitril ist bereits²⁾ von uns be-
schrieben worden. Läßt man auf cis-Camphersäure-dichlorid
Ammoniak einwirken, so entsteht cis-Campher-*sek.*-nitrilsäure.
Schmp. 152°.



Durch Einwirkung von PCl_5 auf diese Säure und Um-
setzung des entstandenen Säurechlorids mit Ammoniak, erhält
man cis-Campher-*sek.*-nitrilsäure-amid³⁾ vom Schmp. 130°. Wird
dieses mit PCl_5 behandelt, so bildet sich cis-Camphersäure-
dinitril vom Schmp. 160°.

Darstellung von trans-Camphersäure-dinitril

Zu 7 g trans-Camphersäure-diamid Schmp. 132°, das nach
der früher⁴⁾ angegebenen Methode aus trans-Camphersäure-

¹⁾ Vgl. J. Brecht u. Assen Iwanow, Ber. 58, 53, 62 (1924).

²⁾ Ber. 45, 1420 (1912).

³⁾ cis-Campher-*sek.*-nitrilsäure-amid krystallisiert aus heißem Wasser
in schimmernden Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 89–90°. Diese
enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° verlieren.

0,1296, 0,3067 g Subst.: 0,0117, 0,0279 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Gef. H_2O 9,09 (– 0,07 + 0,00)

Die wasserfreie Substanz, aus Xylol umkrystallisiert, schmilzt bei 130°.

⁴⁾ A. a. O. S. 1422.

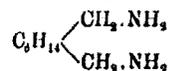
dichlorid dargestellt wurde, ließen wir unter Eiskühlung 16 g PCl_5 einwirken. Schon in der Kälte trat Reaktion ein, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde.

Die noch warme Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitril abscheidet, es wird abgenutscht und aus heißem Wasser, dem man einige Tropfen Alkohol zusetzt, umkrystallisiert. Schmp. 144—145°. Ausbeute: 5 g. Es ist sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Ligroin und in heißem Wasser, auch ist es mit Wasserdampf flüchtig.

0,1881 g Subst.: 0,5090 g CO_2 , 0,1513 g H_2O . — 0,1762 g Subst.: 26,6 ccm N (19°, 745 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ Gef. C 74,07 (– 0,27) H 8,64 (+ 0,29) N 17,28 (– 0,37)

Reduktion des cis-Camphersäure-dinitrils zu cis- bis -amino-
methyl-Camphocean,



In eine heiße Lösung von 10 g cis-Camphersäure-dinitril in 800 ccm absolutem Alkohol wurden ziemlich schnell 80 g metallisches Na eingetragen. Sobald die Reaktion träge wurde, erwärmte man auf dem Wasserbade. Den erhaltenen Brei zersetzt man vorsichtig mit so viel Eisstücken, daß alles in Lösung geht. Die Flüssigkeit wird in einen großen Destillierkolben gegossen und so weit unter vermindertem Druck eingedampft, bis der Alkohol entfernt ist und das in der konz. Natronlauge unlösliche Diamin sich auf der Oberfläche ölförmig abscheidet. Das Diamin ist mit Alkohol- bzw. Wasserdämpfen schwer flüchtig; kleine Mengen, welche mit übergehen, lassen sich in vorgelegter Salzsäure auffangen und nach dem Eindampfen als salzsaures Salz gewinnen. Die Hauptmenge des Diamins bleibt im Destillierkolben als Ölschicht zurück. Man nimmt in Äther auf, trocknet die etwas gelb gefärbte Lösung mit festem Kalihydrat, entfernt den Äther auf dem Wasserbade und unterwirft den Rückstand einer Vakuumdestillation über festem Ätzkali. $\text{Sdp}_{14} = 135\text{—}136^\circ$. Ausbeute: 8 g = etwa 75% d. Th. Das Produkt bildet eine wasserhelle glycerin-

artige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Drehung:
 $\alpha_D^{20} = -3,56$ im 0,5 dm-Rohr. $d_4^{20} = 0,9635$. $[\alpha]_D^{20} = -6,5^\circ$.

0,1290 g Subst.: 19 ccm N (21°, 746,5 mm).

$C_{10}H_{11}N_3$ Gef. N 16,47 (+ 0,35)

Zur Darstellung des salzsauren Salzes löst man das Diamin in abs. Äther oder Alkohol und leitet unter Eiskühlung einen Strom von trockenem HCl-Gas hindurch. Nach einiger Zeit fällt das Salz krystallinisch aus. Es wird abgenutscht; nach dem Trocknen schmilzt es nicht beim Erhitzen auf 260°. Mit Platin- oder Quecksilberchlorid gibt es Doppelsalze, ersteres zeigt unter der Lupe sechseckige Blättchen, letzteres glänzende Nadeln.

Die Analyse des Platindoppelsalzes nach Wallach ergab:

0,2002 g Subst.: 0,2946 gr AgCl und 0,0682 g Pt.

$C_{10}H_{11}N_3Cl_2 + PtCl_4$ Gef. Cl 86,68 (- 0,28) Pt 83,60 (+ 0,40)

Bekanntlich findet man nach dieser Methode etwas zu hohe Werte für Platin, denn das Alkali haftet sehr fest am Platin, was man daran erkennt, daß nach dem Aufweichen des geglühten Platins mit einem Tropfen Wasser rotes Lackmuspapier gebläut wird.

Eine besondere Platinbestimmung durch Glühen des Doppelsalzes ergab:

0,1987 g Subst.: 0,0649 g Pt.

$C_{10}H_{11}N_3Cl_2 + PtCl_4$ Gef. Pt 83,60 (- 0,10)

Reduktion des trans-Camphersäure-dinitrils zu trans-bis-amino-methyl-Camphocan

In eine heiße Lösung von 9 g trans-Camphersäure-dinitril Schmp. 144—145° in 720 ccm Alkohol wurden unter denselben Bedingungen, wie vorher bei der cis-Verbindung beschrieben, 72 g Natriummetall eingetragen. Das so gewonnene Diamin destilliert über Kalihydrat unter 14 mm Druck bei 135—136° und bildet gleichfalls eine wasserhelle glycerinartige Flüssigkeit von demselben charakteristischen Geruch, dreht aber den polarisierten Lichtstrahl stärker nach links: $\alpha = -10,01$ im 0,5 dm-Rohr. $d_4^{20} = 0,9606$. $[\alpha]_D^{20} = -20,8^\circ$.

0,1634 g Subst.: 24,2 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{10}H_{22}N_2$ Gef. N 16,47 (+ 0,60)

Das salzsaure Salz wurde wie das der cis-Verbindung erhalten, es schmilzt ebenfalls nicht bis 260° und bildet auch mit Platin- bzw. Quecksilberchlorid Doppelsalze:

0,2610 g Subst.: beim Glühen 0,0868 g Pt.

$C_{10}H_{14}N_2Cl_2 + PtCl_4$ Gef. Pt 33,60 (- 0,34)

Partielle Verseifung des cis-Camphersäure-dinitrils zu cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid

1 g cis-Dinitril wurde mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 5—7 Tage stehen gelassen. Die Lösung wird dann auf Eis gegossen, der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Zwecks Entfernung unverändert gebliebenen Dinitrils wäscht man mit etwas Äther nach. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden glänzende Nadeln erhalten, welche bei 197—198° schmelzen.

0,1824 g Subst.: 19,2 ccm N (17,5°, 745,5 mm).

$C_{10}H_{16}ON_2$ Gef. N 15,55 (+ 0,45)

Verseifung des cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amids zu cis-Camphersäure

Man fügt zu dem vorstehend beschriebenen Nitrilsäure-amid nach dem Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit etwas Wasser soviel Natriumnitrit hinzu, bis bei Wasserbadtemperatur keine N-Entwicklung mehr stattfindet. Beim Erkalten und Stehenlassen der Lösung scheidet sich die cis-Camphersäure ab. In Soda gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 186,5—187°.

Über den Mechanismus der Umlagerung von Carboxylderivaten der Camphersäure

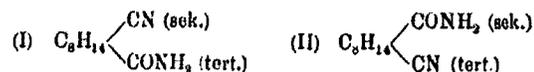
Von J. Bredt

I. Umformung von cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid in cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid

Läßt man cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid ¹⁾(I) vom Schmp. 130° 5—7 Tage lang mit konz. Schwefelsäure bei Zimmer-

¹⁾ Ber. 45, 1421 (1921).

temperatur stehen und behandelt dann weiter, wie bei der partiellen Verseifung des Dinitrils angegeben, so erhält man cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid (II):

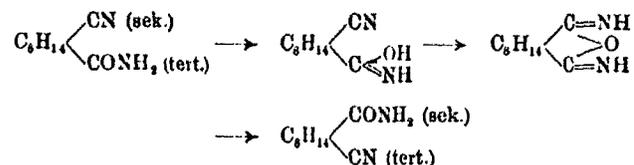


Letzteres schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 198—199,5°. Mischen dieser Substanz mit der aus cis-Dinitril erhaltenen¹⁾ verändert den Schmelzpunkt nicht.

0,1281 g Subst.: 17,2 ccm N (18°, 759,5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ Gef. N 15,55 (+ 0,19)

Zur Erklärung dieser ebenso glatt wie vollständig verlaufenden Umformung könnte man annehmen, daß bei der Behandlung des Campher-sek.-nitrilsäure-amids mit Schwefelsäure die Nitrilgruppe unter Wasseraufnahme verseift, der Säureamidrest dagegen unter Wasserverlust zu Nitril würde. Eine derartige Annahme, daß die Schwefelsäure auf die beiden Reste in entgegengesetzter Weise reagiere, ist jedoch unwahrscheinlich, dagegen ist die Annahme ganz ungezwungen, daß hier eine Atomverschiebung mit Hilfe einer intramolekularen Ringbildung erfolgt, nach der Gleichung:²⁾



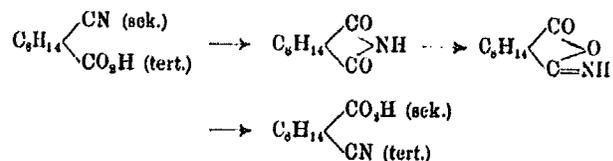
Eine derartige intramolekulare Umlagerung steht nicht vereinzelt da und findet ihre Bestätigung in der Reaktion, welche nach Lemme und Kerschbaum³⁾ bei der Destillation der Ca-Salze der beiden strukturisomeren Campher-nitrilsäuren

¹⁾ Siehe vorhergehende Beschreibung.

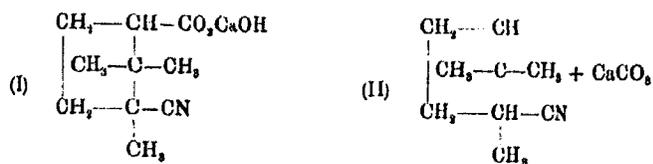
²⁾ Das Camphersäure-isoimido-imid, welches aus cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid bei der Behandlung mit Alkalien entsteht [Egli, Helvet. Chim. Acta. XII, 270 (1929) vgl. Bredt und Iwanow, Ber. 58, 60 (1925)] ist gegen Säuren recht beständig und wird von konz. H_2SO_4 nicht in cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid umgelagert.

³⁾ Ber. 33, 2958 (1900).

erfolgt, indem hier ein und dasselbe aliphatische Nitril: 2.6-Bis-methyl-hepten-5-nitril-1 (II) entsteht. Zur Erklärung hierfür nimmt Tiemann an, daß die Carboxyl-gruppe eine Wanderung aus der tertiären in die sekundäre Stellung macht. Brecht und Wornast¹⁾ erklären den Vorgang durch einfache Atomverschiebung unter Ringbildung wie folgt:



Wir haben dafür die experimentelle Bestätigung beigebracht, indem wir zeigten, daß Camphersäure-imid bei der gleichen Reaktion über Campher-tert.-nitrilsäure (I) zum selben Endprodukt: 2.6-Bis-methyl-hepten-5-nitril-1 (II) führt, nach dem Schema:

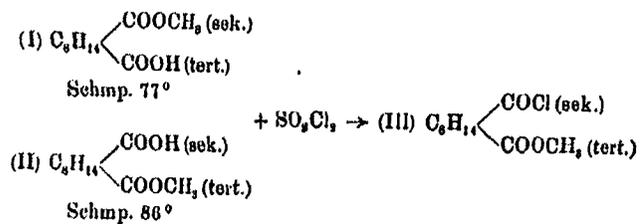


II. Umformung des sauren Camphersäure-sek.-methylesters (ortho-Camphersäure-methylesters) in sauren Camphersäure-tert.-methylester (allo-Camphersäure-methylester)

In einer sehr bemerkenswerten Untersuchung hat Muhammad Quadrat-J-Khuda²⁾ gezeigt, daß die beiden sauren Ester der Camphersäure (I u. II) bei der Behandlung mit Thionylchlorid Esterchloride (III) bilden, welche bei weiteren Umsetzungen dieselben Endprodukte liefern und daher als stereoisomer angesehen werden.

¹⁾ Ann. Chem. 328, 338 (1903).

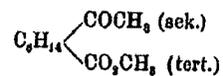
²⁾ Journ. chem. Soc. 1930 I, S. 208; Chem. Zentralbl. 1930 I, 2731; vgl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, S. 141, Bd. II, S. 302.



Der Beweis wurde in dreifacher Weise erbracht:

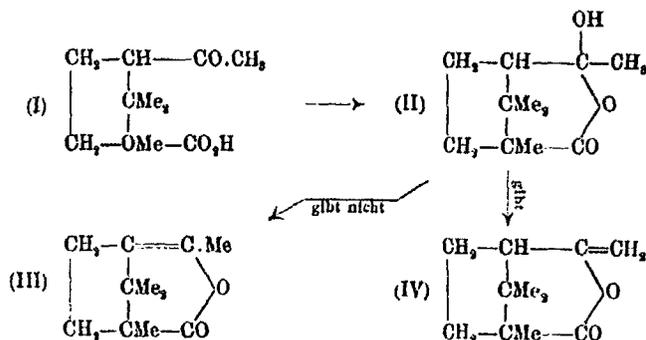
1. Die aus den beiden sauren Estern erhaltenen Chloride gehen beim Behandeln mit Na_2CO_3 -Lösung in ein und denselben sauren Ester vom Schmp. 86° über.

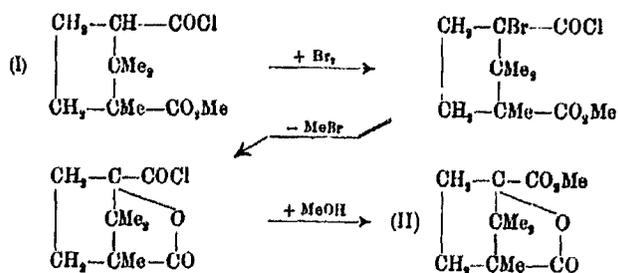
2. Die aus den beiden sauren Estern erhaltenen Chloride geben, mit Zinkmethyljodid behandelt, ein und dasselbe Keton¹⁾:



3. Die aus den beiden sauren Estern erhaltenen Chloride (I) geben bei der Behandlung mit Brom und darauf folgender Umsetzung mit Methanol denselben Methylester der Camphansäure (II):

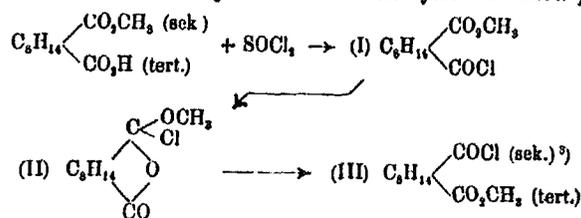
¹⁾ Aus der Ketocarbonsäure (I) wurde durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Lacton erhalten, dem der Autor die Formel (III) zuschreibt. Eine solche ist nach der Brédtschen Regel und den Untersuchungen von A. Windaus, Ann. Chem. 442, 7 (1925) unwahrscheinlich und daher durch die Formel (IV) zu ersetzen.





Aus dieser Gleichartigkeit der Reaktionen der beiden Esterchloride schließt der Verfasser auf Strukturgleichheit der beiden sauren Ester der Camphersäure und glaubt, daß sie nur stereochemisch voneinander verschieden seien.

Aber auch hier liegt die Annahme nahe, daß ähnlich wie beim Camphernitrilsäure-amid (vgl. vorstehend) eine Atomverschiebung zwischen der ortho- und allo-Stellung stattfindet.¹⁾ Es ist bekannt, daß das sekundäre Carboxyl stärker sauer ist, als das tertiäre. Infolgedessen entsteht beim partiellen Verseifen des Camphersäure-dimethylesters das Salz des sauren Camphersäure-tert.-methylesters. Läßt man andererseits, wie vorstehend angegeben, auf den sauren Camphersäure-sek.-methylester Thionylchlorid einwirken, so bildet sich zunächst das normale Chlorid (I). Dieses hat das Bestreben sich umzulagern und geht durch Ringbildung in das labile Lactonätherchlorid (II) über, welches dann durch Rückwärtsumlagerung zum Chlorid des stärker sauren Camphersäure-tert.-methylesters führt.²⁾



¹⁾ Über die Nomenklatur vgl. dies Journ. [2] 84, 788 (1911).

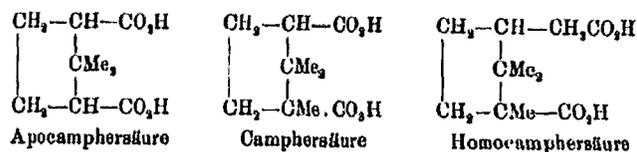
²⁾ Vgl. den Mechanismus der Acylwanderung bei Glycolen unter Zwischenbildung eines Dioxalan-derivates, Chem. Zentralbl. 1931, I, S. 3666.

³⁾ Bevor über diese interessante Frage ein abschließendes Urteil gegeben werden kann, müssen die noch bestehenden Widersprüche, für

Zur Geschichte der Konstitution der Camphersäure und deren Ester

Von J. Bredt

Die heute allgemein anerkannte Formel der Camphersäure wurde im Jahre 1893 von J. Bredt aufgestellt.¹⁾ Ebenso sind die richtigen Formeln für die sogenannten allo- und ortho-Ester der Camphersäure und die Formeln der Apocamphersäure und Homo-camphersäure, so wie ihre Benennungen von mir angegeben worden.²⁾ Es wurde gezeigt, daß die Säuren der Campherreihe folgende homologe Reihe bilden:



In dem Referat meines Vortrages vor der 68. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher in Frankfurt/M. (1896) heißt es³⁾:

„Ein zweiter Unterschied (außer dem optischen Verhalten) zwischen Apocamphersäure mit ihren Homologen besteht in ihrem Verhalten bei der Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure. Aus Camphersäure und Homocamphersäure bilden sich hierbei hauptsächlich saure Ester, die Apocamphersäure liefert dagegen glatt 80% an neutralem Ester. Diese Tatsache steht wiederum mit obigen Konstitutionsformeln in bestem Einklang, denn nach Menschutkin werden solche Carboxyle am schwierigsten esterifiziert, die mit quaternären Kohlenstoffen⁴⁾ d. h. also solchen Kohlenstoffen in Bindung

welche der Verfasser selbst die Literaturstellen zitiert, durch die von ihm angekündigte Nachprüfung ausgeglichen werden.

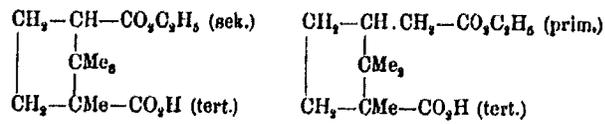
¹⁾ Semmler, Ätherische Öle Bd. III, S. 421.

²⁾ Ber. 19, 515 (1886); Ann. Chem. 259, 2 (1895); 292, 92 (1896); Anschütz, Ber. 30, 2654 (1897); dies. Journ. [2] 95, 73 (1917).

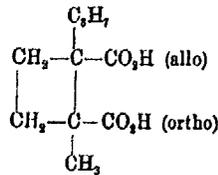
³⁾ Verhandlungen der Ges. D. N. u. Ä. 1896, II 1, 127; Chemiker-Zeitung 20, 343 (1896).

⁴⁾ Man sagt: primär, sekundär und tertiär gebundenes Carboxyl und spricht von primären, sekundären, tertiären und quaternären Kohlenstoffen.

stehen, die ausschließlich mit anderen Kohlenstoffen, nicht aber mit Wasserstoff verknüpft sind. Camphersäure und Homocamphersäure enthalten je ein derartiges Carboxyl, Apocamphersäure aber nicht. Damit ist denn auch die Konstitution des bei der Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure gebildeten sauren Camphersäure-esters und Homocamphersäure-esters¹⁾ wie folgt gegeben:

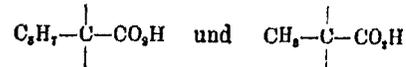


Friedel und gleichzeitig Brühl zeigen, daß bei der Esterifikation der Camphersäure ein saurer Ester entsteht, der verschieden ist von dem sauren Ester, welcher beim Verseifen des neutralen Esters erhalten wird.²⁾ Ausgehend von der Kekulé'schen Campher-formel nimmt Friedel für die Camphersäure die Formel einer einbasischen Oxy-ketonsäure³⁾ an, während Brühl seinen Betrachtungen die V. Meyer-Ballosche Formel:



zugrunde legt.⁴⁾

Über die verschiedenen Funktionen der beiden Carboxyle sagt Brühl: „In der Camphersäure-formel finden wir die Gruppe:



Daß die Funktionen oder die Stärke der beiden Carboxyle ungleich sein müssen, ist selbstverständlich, da in dieser Hinsicht auch die Valeriansäure von der Propionsäure ver-

¹⁾ Brecht u. Rosenberg, Ann. Chem. 289, 2 (1895); 299, 16 (1898).

²⁾ Vgl. Wegscheider, Wiener Monatsh. 20, 685 (1899).

³⁾ Compt. rend. 113, 825 (1892); Ber. 25, Ref. 106 (1892).

⁴⁾ Ber. 24, 3409 (1891); 25, 1811 (1892); 26, 284 (1893).

schieden ist.“ Brühl bezeichnet das Carboxyl der Camphersäure, welches sich am leichtesten esterifizieren läßt, als ortho und das andere als allo.

In der chemischen Literatur wird ziemlich allgemein angegeben, daß Brühl seinen Betrachtungen die Camphersäureformel mit tert. und sek. gebundenem Carboxyl zugrunde gelegt habe, obgleich ich auf diese Verwechslung früher bereits hingewiesen habe.¹⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 73 (1917); vgl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie Bd. I. S. 141.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Über die Synthese und die Nitrierung des Phenylcyclohexans

Von Otto Neunhoffer

(Eingegangen am 10. Dezember 1931)

Im Verlauf einer größeren Arbeit ergab sich die Notwendigkeit, größere Mengen p-Nitrophenylcyclohexan darzustellen. Dabei erwies es sich als unzugänglich, die bei der Synthese und Nitrierung des Phenylcyclohexans auftretenden Reaktionen erneut zu studieren, da der Verlauf derselben mit den vorhandenen Angaben nicht übereinstimmt.

Kursanoff¹⁾ stellte Phenylcyclohexan dar durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Cyclohexylchlorid (1 Mol) und Benzol (3 Mol). Das Cyclohexylchlorid war durch Einwirkung von Chlor auf Cyclohexan gewonnen. Die Ausbeute betrug 52% d. Th.; der Schmelzpunkt des fraktionierten Produktes war bei +2,5°, konnte jedoch durch Ausfrühen auf +7° erhöht werden. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde ein Öl erhalten, in dem durch oxydativen Abbau ein Gehalt an m-Dicyclohexylbenzol wahrscheinlich gemacht wurde.

Mayes und Turner²⁾ arbeiteten unter den gleichen Bedingungen, stellten jedoch das Cyclohexylchlorid durch Veresterung von Cyclohexanol mit Salzsäure dar. Das Phenylcyclohexan wurde nicht auf Reinheit geprüft; Nebenprodukte wurden nicht erwähnt. Die Ausbeute betrug 76% d. Th.

Durch Variationen der Versuchsbedingungen erhält man ein klares Bild vom Verlauf der Umsetzung. Wie bei den

¹⁾ Kursanoff, Ann. Chem. 318, 321 (1901).

²⁾ Mayes u. Turner, Soc. 135, 500 (1929).

meisten Kohlenwasserstoffsynthesen nach der Methode von Friedel und Crafts reagiert das erste Substitutionsprodukt des Benzols, in diesem Falle das Phenylcyclohexan, mit einem weiteren Molekül Alkylhalogenid fast ebenso leicht, wie das unveränderte Benzol. Während jedoch bei Substitution durch Äthyl die Reaktion fast gleichmäßig bis zum Hexaäthylbenzol verläuft¹⁾, tritt bei der Substitution durch Cyclohexyl ein deutlicher Haltepunkt nach dem Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms ein. Es entsteht neben Phenylcyclohexan in der Hauptsache ein krystallisiertes Dicyclohexylbenzol, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 102° beträgt.

Die Konstitution dieses Dicyclohexylbenzols wurde durch oxydativen Abbau ermittelt. Mit alkalischer Permanganatlösung reagiert die Substanz nicht. Permanganat in saurer Lösung greift auch den Benzolkern an und ergibt nur wenig Hexahydrobenzoesäure. Dagegen läßt sich mittels stark verdünnter Salpetersäure die Oxydation in der Weise durchführen, daß in fast quantitativer Ausbeute die entsprechende Benzoldicarbonsäure entsteht. Diese ist in Wasser, Äther und Chloroform fast ganz unlöslich und sublimiert oberhalb von 300°. Der durch die Einwirkung von Diazomethan gewonnene Dimethylester schmolz bei 142°. Es handelt sich also um Terephthalsäure; Kursanoff glaubte aus der Unlöslichkeit der Säure und aus der Löslichkeit ihres Bariumsalzes auf Isophthalsäure schließen zu müssen, jedoch sind diese Eigenschaften beiden Säuren gemeinsam. Damit ist erwiesen, daß die Cyclohexylreste in dem Dicyclohexylbenzol sich in p-Stellung befinden.

Das Mengenverhältnis, in welchem Mono- und Dicyclohexylbenzol entstehen, steht in Beziehung zu dem Verhältnis, in dem Benzol und Cyclohexylchlorid zur Anwendung kommen. Ein großer Überschuß von Benzol bewirkt eine vorwiegende Bildung von Phenylcyclohexan, während bei Anwendung von weniger Benzol die Menge des gebildeten Dicyclohexylbenzols steigt. Die Mengenverhältnisse gehen aus der folgenden Übersicht hervor.

¹⁾ Ber. 64, 1375 (1931).

Cyclohexylchlorid	Benzol	Phenylcyclohexan	Dicyclohexylbenzol	Verhältnis der umgesetzten Mengen Cyclohexylchlorid
1 Mol.	8 Mol	0,56 Mol.	0,18 Mol.	1,53 : 1
1 Mol.	12 Mol	0,8 Mol.	0,08 Mol.	5 : 1

Die Verwendung von FeCl_3 an Stelle von AlCl_3 ändert das Versuchsergebnis nicht.

Kursanoff (a. a. O.) gibt an, daß das Phenylcyclohexan, das einen konstanten Siedepunkt zeigte, durch fraktioniertes Ausfrieren noch eine Erhöhung seines Schmelzpunktes erfuhr. Es ist möglich, daß durch die Verwendung nicht ganz reinen Cyclohexans als Ausgangsmaterial für das Cyclohexylchlorid dem Phenylcyclohexan isomere Kohlenwasserstoffe beigelegt waren. Da jedoch auch die Möglichkeit besteht, daß im Verlauf der Synthese Isomerisationen auftreten, wurde das durch sorgfältige Destillation über Natrium gereinigte Phenylcyclohexan eingehend auf Reinheit geprüft.

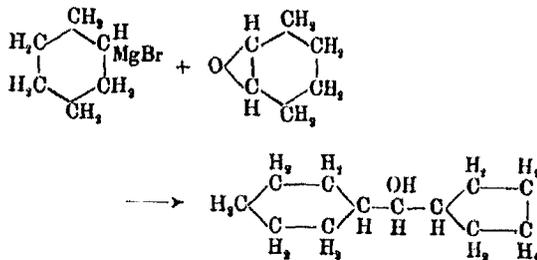
Die Prüfung geschah in der Weise, daß durch Umsetzung kristallisierbarer Derivate des Rohproduktes ein reines Vergleichspräparat dargestellt wurde. Dazu mußte ein Weg gewählt werden, der Strukturänderungen am Kohlenstoffgerüst des Moleküls mit Sicherheit ausschließt. Zu diesem Zweck wurde das Phenylcyclohexan in Nitrocyclohexylbenzol übergeführt. Die kristallisierte p-Verbindung wurde reduziert zum ebenfalls kristallisierbaren p-Aminocyclohexylbenzol, das dann durch Diazotieren und Reduktion wieder in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt wurde. Das so gewonnene Vergleichspräparat zeigte jedoch in Beziehung auf Dichte und Refraktion keine sicher feststellbaren Abweichungen von dem Ausgangsmaterial. Dagegen war sein Schmelzpunkt um 3° höher als der des Ausgangsmaterials. Die Konstanten betragen:

	d_4^{20}	$n_{\text{He}}^{(20^\circ)}$	M	Schmp.
Ausgangspräparat . .	0,9375	1,5246	Gef. 52,80 Ber. 51,81	$+8^\circ$
Gereinigtes Präparat .	0,9375	1,5249	Gef. 52,39 Ber. 51,81	$+6^\circ$

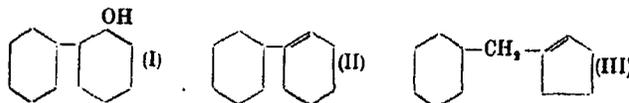
Die Wahrscheinlichkeit, daß isomere Kohlenwasserstoffe die Verunreinigung darstellen würden, war nach diesen Resultaten verhältnismäßig groß.

Es war nun von Interesse, ob bei der Friedel-Crafts'schen Synthese die Bildung solcher Isomere einer gewissen Gesetzmäßigkeit unterworfen ist, ähnlich wie sie bei Grignard-synthesen hydroaromatischer Alkohole und bei Wasserabspaltungen aus hydroaromatischen Alkoholen mittels Zinkchlorid beobachtet wurde.

Vavon¹⁾ untersuchte im Anschluß an eine Arbeit von Godchot²⁾ die Umlagerung, die bei der Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Cyclohexenoxyd eintritt. Er erhält dabei:



Hückel und Neunhoeffler³⁾ spalteten aus trans-o-Cyclohexylcyclohexanol (I) mittels Zinkchlorid Wasser ab und erhielten außer dem erwarteten Cyclohexylcyclohexen (II) Cyclohexylcyclopentylmethan (III)



Weitere ähnliche Untersuchungen wurden angestellt von Tiffeneau⁴⁾, Meerwein⁵⁾, Ackermann.⁶⁾

Demnach wäre zu erwarten, daß die Beimengung des Phe-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 99, I, 2255 (1928).

²⁾ Chem. Zentralbl. 99, I, 1758 (1928).

³⁾ Ann. Chem. 477, 108 (1930).

⁴⁾ Compt. rend. 159, 771 (1914).

⁵⁾ Ann. Chem. 405, 142 (1914).

⁶⁾ Diss. Greifswald 1931.



nylcyclohexans aus Phenylcyclopentylmethan besteht, wenn die Isomerisation in analoger Weise erfolgt.

Zur Aufklärung der Konstitution der mitentstandenen Beimengungen wurde in der folgenden Weise verfahren: Durch fraktioniertes Ausfrieren und fraktioniertes Destillieren wurden die Beimengungen so weit angereichert, daß der Schmelzpunkt des erhaltenen Gemisches unterhalb -10° lag. Dabei war der Siedepunkt nur um ungefähr 2° geändert, 237° statt 239° . Die Refraktion wies einen Wert von $n_{D_0} = 1,5184$ gegenüber dem reinen Präparat $n_{D_0} = 1,5249$ auf. Aus 350 g Phenylcyclohexan wurden in der Weise 12 g dieses Gemisches erhalten, ohne daß hierdurch dem Phenylcyclohexan die Gesamtmenge der Beimengungen entzogen wurde. Das so erhaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen wurde mit Ozon behandelt. Durch Einwirkung eines Gases mit hohem Ozongehalt (über 15%) wird der Benzolkern vollständig abgebaut. Neben Glyoxal entsteht auf diese Weise aus dem Phenylcyclohexan Cyclohexylglyoxal. Dieses wurde mit 20prozent. Wasserstoffperoxydlösung oxydiert, wobei Hexahydrobenzoesäure entstand, die durch ihr Amid vom Schmp. 183° charakterisiert wurde. Ein mit reinem Phenylcyclohexan durchgeführter Versuch bestätigte dieses Reaktionsschema.

Der mit dem Kohlenwasserstoffgemisch angestellte Versuch ergab auf diese Weise ein Gemisch von Säureamiden. Dieselben wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol, Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff weitgehend getrennt. Außer dem vom Phenylcyclopentylmethan sich herleitenden Cyclopentylacetamid, Schmp. 149° , wurde noch ein Amid, Schmp. 121° , gefunden, das vermutlich mit dem von Aschan¹⁾ beschriebenen *o*-Methyl-Cyclopentylcarbonsäureamid identisch ist (Aschan, Schmp. $121-123^{\circ}$). Dieses würde sich vom *o*-Methyl-phenyl-cyclopentan herleiten. Die Isomerisierung des Sechringes unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid bei der Synthese nach Friedel und Crafts findet also nicht nur in der erwarteten Weise statt; sie ist jedoch immer noch einer gewissen Gesetzmäßigkeit unterworfen. Analoge Beispiele sind von Nenitzescu und Ionescu²⁾ gebracht worden.

¹⁾ Ber. 23, 870 (1899).

²⁾ Ann. Chem. 491, 189 (1931).

Vom Cyclopentylacetamid wurde ein Vergleichspräparat hergestellt. Da der Weg und die Resultate von den Angaben der Literatur etwas abweichen, soll hier kurz darüber berichtet werden. Cyclopentanon wurde mit Malonester unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid kondensiert. Der dabei erhaltene Cyclopentylidenmalonester (die Lage der Doppelbindung wurde nicht bestimmt) hatte den Sdp.₁₆ 151—154°. Er wurde katalytisch hydriert zum Cyclopentylmalonester vom Sdp.₁₆ 142°. Dieser wurde verseift zur Cyclopentylmalonsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 162° schmilzt. Durch Erhitzen auf 180° wurde Kohlensäure abgespalten. Die so erhaltene Cyclopentylessigsäure wurde mittels Thionylchlorid ins Cyclopentylacetylchlorid übergeführt; Sdp.₁₆ 68°. Das aus diesem erhaltene Amid krystallisiert sehr gut, aus Äther und Petroläther in schmalen Prismen, aus Benzol in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 149°.

Die Nitrierung

Kursanoff¹⁾ nitrierte das Phenylcyclohexan durch vorsichtiges Zugeben von Salpetersäure ($d = 1,52$) zu dem eisgekühlten Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute an Nitroprodukt betrug etwa 82%, wovon 60% als krystallisiertes p-Nitrocyclohexylbenzol abgeschieden wurden. Im nicht krystallisierten Rest wurden durch oxydativen Abbau noch weitere Anteile an p-Verbindung nachgewiesen, die o-Verbindung konnte nicht isoliert werden. Der Verfasser nimmt an, daß sie in zu geringer Menge entsteht.

Mayer und Turner²⁾ geben ein Verhältnis der p- zur o-Verbindung von 62:38 an. Die Methoden, nach denen dieses Resultat gewonnen wurde, schließen allerdings Zweifel an seiner Richtigkeit nicht aus. Die Oxydation der Nitrocyclohexylbenzole mit Chromsäure soll bei der p-Verbindung mit quantitativer Ausbeute p-Nitrobenzoesäure geben, während die o-Verbindung bei dieser Behandlung vollständig zerstört werden soll. Geprüft wurde dieses Verfahren an den von den Autoren für rein gehaltenen Verbindungen. Die o-Verbindung ist als Flüssigkeit beschrieben. Sie stellt jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, einen krystallisierten Stoff vom Schmp. 45° dar.

¹⁾ Anu. Chem. 318, 321 (1901).

²⁾ Soc. 135, 500, (1929).

Daher sind jene Resultate zweifellos irrtümlich. Demselben Trugschluß ist die Methode unterworfen, die durch Extrapolation der Depression des Schmelzpunktes von Gemischen bekannten Gehaltes zu Aussagen über Mischungsverhältnisse führen soll. Zudem läßt sich die Existenz von Molekülverbindungen nachweisen.

Wenn man die Nitrierung des Phenylcyclohexans durchführt wie Kursanoff, indem man Salpetersäure in den gekühlten Kohlenwasserstoff einträgt, so ergeben sich leicht Nebenreaktionen, die bisweilen zu explosionsartiger Zersetzung führen. Diese Nebenreaktionen bestehen in einer Nitrierung des Cyclohexanrings, was man an dem Auftreten alkalilöslicher Nitroprodukte leicht erkennen kann. Diese werden durch nitrose Gase leicht weiter oxydiert, was dann zu heftiger Zersetzung Anlaß gibt. Es wurde versucht, diese Zersetzung durch Zugabe von Harnstoffnitrat zur Salpetersäure zu verhindern. Auf diese Weise läßt sich eine Verbesserung der Methode erzielen.

Der Cyclohexanring wird jedoch von der Salpetersäure nicht angegriffen, wenn man das Phenylcyclohexan in die Salpetersäure einträgt, unter der Bedingung, daß ein derartiger Überschuß von Säure vorhanden ist, daß sich das Phenylcyclohexan darin restlos auflöst. Der Unterschied der beiden Methoden besteht darin, daß die eine in heterogenem, die andere dagegen in homogenem System arbeitet. Es wäre möglich, daß sich im ersten Fall an der Phasengrenzfläche eine Ausrichtung der Phenylcyclohexanmoleküle in dem Sinn ausbildet, daß die gesättigten Cyclohexanringe die Oberfläche besetzen und dadurch zur Reaktion gebracht werden, obwohl sie sonst wesentlich schwerer nitriert werden als der Benzolkern.

Die Nitrierung führt bei keiner der angegebenen Methoden zu einem einheitlichen Mononitroderivat. Denn es liegt der ungünstige Fall vor, daß das Mononitroderivat nicht sehr viel langsamer nitriert wird, als der Kohlenwasserstoff. Man erhält daher fast immer etwas unveränderten Kohlenwasserstoff und wechselnde Mengen Dinitroderivat, welches durch Destillation schwer abzutrennen ist. Noch zwei weitere Umstände erschweren die Trennung des Reaktionsproduktes, nämlich die Bildung von Molekülverbindungen zwischen den einzelnen Bestandteilen und Polymorphie.

Molekülverbindungen, die bei Temperaturen unterhalb + 15° fest werden, wurden in größerer Zahl beobachtet, jedoch wurde auf ihre Isolierung und die Feststellung ihrer Zusammensetzung verzichtet. Nur eine der Molekülverbindungen wurde wegen ihres häufigen Auftretens, ihrer Beständigkeit auch beim Umkrystallisieren und ihres hohen Schmelzpunktes von 54° genauer untersucht. Ihre Zusammensetzung wurde durch Reduktion zu den Aminen und deren Trennung nach Überführung in die Acetylverbindungen bestimmt. Aus 3 g Substanz wurden 0,5870 g p-Cyclohexyl-acetylamino-benzol und 2,2360 g 1-Cyclohexyl-2,4-acetylamino-benzol erhalten. Sie besteht daher aus 4 Mol. 2,4-Dinitrocyclohexylbenzol und einem Mol. p-Nitrocyclohexylbenzol.

Das p-Nitrocyclohexylbenzol ist trimorph. Die Schmelzpunkte der drei Modifikationen differieren um etwa 8°. Die energiereichste Modifikation, Schmp. 54°, krystallisiert in harten, glasklaren dünnen Tafeln mit deutlicher Zonenbildung. Sie wird häufig erhalten beim Krystallisieren kleiner Mengen aus einer mit Salzsäure schwach angesäuerten alkoholischen Lösung. (Das Ansäuern des Krystallisationsmittels dient dazu, die Lichtempfindlichkeit, die hauptsächlich bei der o-Verbindung erheblich ist, herabzusetzen). Eine zweite Modifikation krystallisiert in feinen Nadelchen vom Schmp. 56°. Die dritte, energieärmste Modifikation bildet weiche, fettglänzende Täfelchen vom Schmp. 57° und entsteht fast immer beim Krystallisieren größerer Mengen. Durch Animpfen gehen die beiden ersten Modifikationen in der hier angegebenen Reihenfolge unter Wärmeentwicklung in diese über. Aus der Schmelze oder Lösung kann durch Animpfen jede der drei Modifikationen erhalten werden. Beim o-Nitrocyclohexylbenzol wurde auf eine eindeutige Feststellung von Polymorphie verzichtet.

Die Schwierigkeiten der Nitrierung und die wechselnden Ausbeuten an p-Verbindung erforderten die Ausarbeitung einer zuverlässigeren Methode. Die Nitrierung mit einem Gemisch molekularer Mengen wasserfreier Salpetersäure und Essigsäureanhydrid, wie dies von Pictet und Khotinsky¹⁾ vorgeschlagen ist, eignet sich im allgemeinen gut. Jedoch geben die Autoren

¹⁾ Ber. 40, 1163 (1907).

an, daß bei der Möglichkeit von o- und p-Substitution die Nitrogruppe fast ausschließlich in die o-Stellung gelenkt werde; dies wird auf das Vorhandensein des gemischten Anhydrids der Salpetersäure und der Essigsäure, des Acetylnitrats, zurückgeführt. Eine Änderung des Versuchsergebnisses gegenüber der Nitrierung mit reiner Salpetersäure ließ sich im vorliegenden Fall vermeiden durch Zusatz eines Überschusses an Eisessig zum Nitrierungsgemisch. Das Gleichgewicht der Säureanhydride wird auf diese Weise zuungunsten des Acetylnitrats verschoben und so dessen Einwirkung vermieden.

424 g Phenylcyclohexan ergaben 385 g Nitroprodukt. 75 g Phenylcyclohexan wurden zurückgewonnen. Diese wurden nochmals nitriert. Das hierbei nicht Nitrierte wurde verworfen. Von den so erhaltenen 450 g Nitroverbindung wurden 250 g als p-Verbindung abgeschieden, 70 g als o-Verbindung. Die Reinigung geschah jeweils durch zweimaliges Umkrystallisieren und nachfolgende Vakuumdestillation. Die Mutterlaugen wurden wieder aufgearbeitet. Verluste ließen sich bei dem leicht zersetzlichen Produkt nicht vermeiden. Jedoch ist anzunehmen, daß hierdurch aliquote Teile in Wegfall gekommen sind. Die Trennung gelang gegen Schluß nur noch durch wiederholtes Fraktionieren und Krystallisieren unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln und schärfster Kühlung mittels fester Kohlensäure. Jedoch war diesem Verfahren durch die Bildung von Molekülverbindungen eine Grenze gesetzt. 110 g blieben als Gemisch, aus dem krystallisierte Anteile nicht mehr gewonnen wurden. Jedoch wurde bei jedem erneuten Fraktionieren das Verhältnis der abgeschiedenen Mengen o- und p-Verbindung gleich gefunden, wie zu Anfang. Es ist daher nicht damit zu rechnen, daß sich durch eine weitere Trennung das Verhältnis ortho:para verschoben hätte. Die ziemlich große Menge nicht krystallisierter Anteile erklärt sich zwanglos. In ihnen ist die sicher mitgebildete m-Verbindung erhalten, weiter 1-Nitro-1-phenylcyclohexan, etwas Dinitrocyclohexylbenzol und die gesamten Nitrierungsprodukte der Isomeren, die dem Phenylcyclohexan von der Darstellung beigemengt sind.

Das Verhältnis, in dem p- und o-Verbindung bei der Nitrierung des Phenylcyclohexans entstehen, ist demnach 78:22. Daraus geht ein sehr starker sterischer Einfluß des Cyclo-

hexanrings hervor. Die entsprechenden Zahlen beim Diphenyl sind 47:58.

Die Isolierung der o-Verbindung, die weder Kursanoff noch Mayes und Turner gelang, bereitet Schwierigkeiten, da sie infolge ihres niedrigen Siedepunktes zusammen mit dem nicht nitrierten Kohlenwasserstoff bei der Destillation übergeht. Sie wurde durch Nachnitrieren dieses Gemisches so weit angereichert, daß es gelang, sie krystallisiert zu erhalten. Der Besitz von Impfkristallen erleichterte dann auch weiterhin ihre Abtrennung.

o-Nitrocyclohexylbenzol hat einen Siedepunkt von 113° bei 0,5 mm (para 142°); der Schmelzpunkt beträgt 45° . Es krystallisiert aus Äthylalkohol in Form großer, flacher, gelblicher Prismen.

o-Aminocyclohexylbenzol wird erhalten durch Reduktion des o-Nitrocyclohexylbenzols mit Zinn und Salzsäure oder besser durch elektrolytische Reduktion. $Sdp_{0,5} = 106^{\circ}$; Schmp. $+13^{\circ}$. Bei Zimmertemperatur stellt das Amin eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Geruch aromatischer Amine dar, die sich am Licht rötlich färbt. Das Hydrochlorid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 172° . Die Acetylverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 101° ; die Benzoylverbindung nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan bei 154° .

Das Amin läßt sich diazotieren; das Diazoniumsalz ist im Gegensatz zum Diazoniumsalz der entsprechenden p-Verbindung, das beständig ist, unbeständig. Es kuppelt mit β -Naphthol, wobei ein ziegelroter Farbstoff entsteht. Beim Verkochen geht das Diazoniumsalz in das o-Cyclohexylphenol über, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 56° krystallisierte und mit einem nach Schrauth¹⁾ dargestellten Präparat identisch war.

Auch das p-Nitrocyclohexylbenzol wird am besten elektrolytisch reduziert. Das p-Aminocyclohexylbenzol wurde über die Diazoniumverbindung übergeführt in das p-Cyclohexyl-

¹⁾ Ber. 56, 1904 (1931).

phenol, das mit einem nach Schrauth (a. a. O.) dargestellten Präparat identisch war.

p-Cyclohexyljodbenzol wurde aus p-Cyclohexylphenyldiazoniumchlorid dargestellt durch Einwirkung von Kaliumjodid. Es hat einen Sdp._{0,5} = 117° und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen Schmelzpunkt von + 4°.

p-Cyclohexylbenzotrifluorid wurde aus der entsprechenden Diazoniumverbindung nach Sandmeyer dargestellt. Sdp._{0,5} = 123°, Schmp. 41°. Es krystallisiert aus verdünntem Methanol in weißen Nadelchen. Dasselbe Nitril entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Amid der p-Cyclohexylbenzoesäure und durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf p-cyclohexylbenzolsulfosaures Kupfer.

Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck wird das Nitril gespalten zur p-Cyclohexylbenzoesäure, Schmp. 196°. Ihr Methylester wurde gewonnen durch Einwirkung von 2 prozent. methylalkoholischer Salzsäure; er hat einen Sdp. = 120° bei 1 mm und einen Schmelzpunkt von 43° nach dem Umkrystallisieren aus Methanol. Das p-Cyclohexylbenzoylchlorid wurde aus der Säure durch Einwirkung von Thionylchlorid gewonnen. Es siedet bei 0,5 mm bei 120° und schmilzt bei 38°. Das p-Cyclohexylbenzamid wurde aus dem Chlorid durch Einwirkung von Ammoniakgas in ätherischer Lösung erhalten. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218°.

Das 1-Cyclohexyl-2,4-dinitrobenzol wurde mit fein vertheiltem Zinn und Salzsäure reduziert zum 1-Cyclohexyl-2,4-diaminobenzol. Dieses gibt eine Tetrazoniumverbindung, die auch in saurer Lösung mit sich selbst kuppelt. Der dabei erhaltene Farbstoff ist schön kupferbraun mit Goldton, und färbt Baumwolle sehr echt. Die Färbung geschieht am besten in der Weise, daß man die in stark salzsaurer Lösung hergestellte Tetrazoniumverbindung zu einem natriumacetathaltigen Bad gibt, in dem sich das Färbegut befindet.

Beschreibung der wichtigsten Versuche

Phenylcyclohexan

160 g Cyclohexylchlorid wurden mit 1500 ccm Benzol versetzt. Durch Zugabe kleiner Mengen frisch sublimierten

Aluminiumchloride wurde die Reaktion in Gang gebracht, wenn sie erlahmte, wurde frisches Aluminiumchlorid zugegeben. Gesamtverbrauch etwa 1,5 g. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden war die Reaktion beendet. Nach 2stündigem Stehen wurde im Scheidetrichter mit Wasser, starker Lauge und nochmals mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium unter Zusatz von etwas Kohle getrocknet. Darauf wurde das Benzol auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Das Phenylcyclohexan geht bei 13 mm bei 107°, bei 0,5 mm bei 76° über. Im Kolben bleibt ein Rückstand von Dicyclohexylbenzol, der nach dem Erkalten größtenteils krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Schmp. 102°. Ausbeute an Phenylcyclohexan 190 g = 78% d. Th., an Dicyclohexylbenzol 7,5 g.

Abbau des Phenylcyclohexans mit Ozon

2 g Phenylcyclohexan wurden mit 7 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser versetzt. Durch das Gemisch wurde ein ozonhaltiger Sauerstoffstrom geleitet, bis die oben schwimmende Ölschicht verschwunden war. Dauer etwa 12 Stunden. Dann wurde mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Zur weiteren Oxydation wurde längere Zeit mit 20prozent. Wasserstoffperoxydlösung behandelt; darauf wurden die Säuren und die neutralen Anteile getrennt. Die Säuren wurden mit Thionylchlorid in die Chloride übergeführt und diese mittels Ammoniakgas in ätherischer Lösung in die Amide.

Cyclopentylidenmalonester

22 g Cyclopentanon, 45 g Malonester und 26 g Essigsäureanhydrid wurden in zugeschmolzenen Röhren 90 Stunden auf 120° erhitzt. Der Inhalt wurde im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge war unverändertes Ausgangsmaterial. Die Ausbeute an Cyclopentylidenmalonester betrug 4 g; sie ließe sich vermutlich durch Änderung der Versuchsbedingungen erhöhen. Sdp.₁₅ = 151 – 154°. Der Ester wurde in Äther mit Platinoxyd als Katalysator hydriert. Durch Verseifen wurde die Cyclopentylmalonsäure Schmp. 163° gewonnen, aus der durch Erhitzen die Cyclopentyllessigsäure dargestellt wurde. Daraus

wurde in der oben angegebenen Weise das Cyclopentylacetamid hergestellt.

3,680 mg Subst.: 8,90 mg CO₂, 3,40 mg H₂O,
C₇H₁₀ON Ber. C 66,09 H 10,31 Gef. C 65,96 H 10,34

Oxydation von Dicyclohexylbenzol

2 g Dicyclohexylbenzol wurden mit 150 ccm Salpetersäure d = 1,04 80 Stunden unter Rückfluß gekocht; darauf wurden 10 ccm konz. Salpetersäure zugesetzt und weitere 90 Stunden gekocht. Die abgeschiedene Säure wurde filtriert und mit Chloroform ausgezogen. Sie sublimierte oberhalb 300°; der mittels Diazomethan in ätherischer Lösung dargestellte Ester schmolz bei 142°.

Nitrierung von Phenylcyclohexan

50 g Eisessig werden mit 11 g Essigsäureanhydrid und 6,5 g rauchender Salpetersäure gemischt. Man läßt erkalten, gibt dann 10 g Phenylcyclohexan hinzu und stellt 2 Stunden in Eiswasser. Größere Ansätze empfehlen sich nicht. Nach 4 tägigem Stehen wird aufgearbeitet, wozu mehrere Ansätze vereinigt werden können. Man destilliert im Vakuum auf dem Wasserbad die Säure ab, nimmt das Reaktionsprodukt mit Äther auf, wäscht mit Wasser und schüttelt zum Entfernen aliphatischer sekundärer Nitroprodukte zweimal anhaltend mit 50 prozent. Kalilauge durch. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser wird getrocknet und destilliert.

p-Nitrocyclohexylbenzol Sdp._{0,6} = 142°, Schmp. 57°
o- " " " = 118°, " 45°
3,926 mg Subst.: 10,11 mg CO₂, 2,62 mg H₂O.
C₁₃H₁₆O₂N Ber. C 70,21 H 7,36 Gef. C 70,28 H 7,47

Elektrolytische Reduktion des p-Nitrocyclohexylbenzols

Die Apparatur war ähnlich der von Erich Müller¹⁾ für die Reduktion von Nitrobenzol beschriebenen. Die Anode war erheblich größer, ein aufgerolltes Bleiblech von 15 × 20 cm Seitenlänge, die Kathode ein Kupferdrahtnetz. Der Katholyt

¹⁾ E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 212.

bestand aus 75 ccm konz. Salzsäure, 600 ccm 96 prozent. Äthylalkohol, 300 ccm Wasser, 3 g Zinnchlorür und 61,5 g Nitrocyclohexylbenzol. Der Anolyt war 20 prozent. Schwefelsäure. Der Elektrolyt wurde heiß eingefüllt; er wurde durch die Stromwärme während der Reaktion nahe am Sieden erhalten. Verdampfende Flüssigkeit wurde durch Zugabe von 96 prozent. Alkohol ersetzt. Die Stromstärke betrug 16 Ampere. Der Katholyt wurde öfters kräftig durchgerührt, da leicht Verarmungserscheinungen auftreten. Die Stromausbeute ist nahezu quantitativ. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Teil des Alkohols aus dem Katholyten abgedampft; darauf wurde zur Krystallisation gestellt. Wenn zu viel Alkohol abgedunstet wird, fällt das p-Cyclohexylanilinhydrochlorid als Gallerte aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Elektrolytische Reduktion des o-Nitrocyclohexylbenzols

Die Ausführung ist dieselbe wie bei der p-Verbindung; jedoch hat der Katholyt infolge der größeren Löslichkeit der o-Verbindung folgende Zusammensetzung: 75 ccm konz. Salzsäure, 550 ccm 96 prozent. Alkohol, 350 ccm Wasser, 3 g Zinnchlorür und 61,5 g Nitroverbindung. Die Aufarbeitung ist dieselbe. Da die p-Stellung zur Nitrogruppe nicht besetzt ist, entsteht durch Umlagerung der Hydroxylaminverbindung etwas Nebenprodukt.

o-Cyclohexylanilin, Sdp._{0,5} = 106°, Schmp. +13°

3,600 mg Subst.: 10,88 mg CO₂, 3,23 mg H₂O.

C₁₁H₁₇N Ber. C 82,20 H 10,05 Gef. C 82,42 H 10,04

Acetylverbindung aus Amin und Essigsäureanhydrid in Äther, Schmp. 101°

3,850 mg Subst.: 10,90 mg CO₂, 3,09 mg H₂O.

C₁₄H₁₉ON Ber. C 77,85 H 8,84 Gef. C 77,22 H 8,98

Benzoylverbindung aus Amin und Benzoesäureanhydrid in Äther;
Schmp. 154°

3,803 mg Subst.: 11,87 mg CO₂, 2,68 mg H₂O.

C₁₉H₂₁ON Ber. C 81,66 H 7,59 Gef. C 81,54 H 7,74

p-Cyclohexyljodbenzol

Die Diazotierung des p-Cyclohexylanilins ist infolge der Schwerlöslichkeit seiner Salze schwierig. Um das Hydrochlorid

in genügend feiner Verteilung zu erhalten, wurde es durch Ausfällung der ätherischen Lösung desamins mit HCl-Gas dargestellt. 42 g p-Cyclohexylanilinhydrochlorid wurden zusammen mit 50 ccm konz. Salzsäure, 150 ccm Wasser und 150 g kleingestoßenem Eis in eine Stöpselflasche gebracht. Hierzu wurde die berechnete Menge Nitritlösung in kleinen Anteilen unter kräftigem Umschütteln zugegeben. Dann wurde unter häufigem Schütteln noch eine Stunde in Eis stehen gelassen. Die so erhaltene Lösung wurde filtriert und in dünnem Strahl zu einer Lösung von 60 g Kaliumjodid in 120 ccm Wasser gegeben. Als die lebhafte Stickstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Petroläther aufgenommen und mit Kalilauge durchgeschüttelt. Darauf wurde zur Entfernung des mit Lauge nicht vollkommen abtrennbaren p-Cyclohexylphenols je einmal mit 88-, 90- und 92prozent. Methylalkohol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde fraktioniert. $\text{Sdp}_{0,5} = 117^\circ$; Schmp. = $+4^\circ$. Ausbeute 52 g = 90% d. Th.

p-Cyclohexylbenzotrinitril

35 g p-Cyclohexylanilinhydrochlorid wurden in der oben angegebenen Weise diazotiert; jedoch kamen nur 25 ccm Salzsäure zur Anwendung. Die filtrierte Lösung wurde zu einer warmen Lösung von Kupfercyanürzink gegeben, die durch Versetzen einer Auflösung von 65 g Kupfervitriol in 240 ccm Wasser mit einer Lösung von 75 g Kaliumcyanid in 120 ccm Wasser bereitet war. Dann wurde noch eine Stunde erwärmt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. $\text{Sdp}_{0,6} = 123^\circ$; Schmp. 41° . Ausbeute 13 g = 42% d. Th.

3,810 mg Subst.: 11,79 mg CO_2 , 2,84 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}$ Ber. C 84,28 H 8,16 Gef. C 84,40 H 8,34

p-Cyclohexylbenzoesäure

7 g p-Cyclohexylbenzotrinitril wurden mit 15 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit wenig Wasser versetzt, die ausgeschiedene Säure abfiltriert und aus Hexahydrotoluol umkrystallisiert. Schmp. 196° .

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen technischen Hochschule zu Prag, landwirtschaftliche Abteilung Tetschen-Liebwerd

Über Stärke

Von Alfred Eckert und Adolf Marzin

(Eingegangen am 28. Dezember 1931)

Daß die von der Pflanze gelieferte Stärke kein im Sinne des Chemikers einheitlicher Stoff sei, wurde schon von vielen Seiten behauptet. Eine schöne Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur findet man in E. Parow's „Handbuch der Stärkefabrikation“, zweite Auflage, 1928 und in H. Pringsheim's „Polysaccharide“, dritte Auflage, 1931. Nach dem Stande der heutigen Forschungen spricht man von einer Hüllsubstanz, dem Amylopektin und einer Inhaltssubstanz der Amylose, Namen, die sich durchgesetzt haben. Demgegenüber steht die Ansicht einer Reihe namhafter Forscher, die die pflanzliche Stärke für einen einheitlichen Stoff halten. Daß dies bis in die neueste Zeit geschieht, beweisen z. B. die Ausführungen von E. Peiser.¹⁾

Wir waren mit der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Stärke beschäftigt. Das Studium dieser Reaktion wurde aus einem anderen Grunde vorgenommen. Bei dieser Reaktion wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Anteil des Stärkekornes durch das Reagens viel schwerer angreifbar ist als ein anderer Anteil. Gleichzeitig wurde bemerkenswerterweise gefunden, daß die Jodreaktion des schwerer angreifbaren Anteils immer schwächer und schwächer wird, bis sie schließlich wenigstens bei Kartoffelstärke ganz verschwindet. Auch schon früher wurde von verschiedenen Seiten die Beobachtung gemacht, daß Stärke von namentlich enzymatischen Reagenzien in verschieden leicht aufspaltbare Anteile zerlegt werden kann, doch ist eine zur Trennung ausreichende, verschieden schwere Angreifbarkeit der verschiedenen organischen Bestandteile des

¹⁾ E. Peiser, Zeitschr. f. Phys. Chem. 161, 210 (1926).

Stärkekorner unserer Ansicht nach bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Nach Gruzewska¹⁾ kann man Stärke in zwei Substanzen durch Behandlung mit Lauge zerlegen und nach den Angaben zahlreicher Forscher scheint gerade diese chemische Methode am häufigsten angewandt worden zu sein, um einerseits reines Amylopoktin, andererseits reine Amylose zu gewinnen. Es sei aber ausdrücklich erwähnt, daß neben diesen rein chemischen Methoden auch rein physikalisch arbeitende Verfahren zur Trennung der Bestandteile des Stärkekorner Verwendung gefunden haben. Besonders sei hingewiesen auf die kolloidchemischen Arbeiten von Samec. Uns will es aber scheinen, daß bisher niemand von den Forschern reine Substanzen im Sinne des Chemikers in der Hand gehabt hat, und das, was in der Literatur als Amylopektin bezeichnet wird, ist wohl stets ein Gemenge von Amylopektin mit Amylose. Dasselbe gilt von der Amylose.

Wie schon oben erwähnt, kann man durch Einwirkung alkoholischer Säure auf Stärke eine solche Trennung bewirken. Es gelingt so unschwer, eine Fraktion aus dem Stärkekorner herauszupräparieren, die sich durch gar keine oder nur schwache Jodreaktion auszeichnet. Wenn man Stärke mit methylalkoholischer Salzsäure kocht, so bemerkt man, daß die Stärkekorner schon nach kurzer Zeit platzen. Während die Inhalts-substanz recht rasch weiteren Veränderungen unterliegt, ist die Hüllsubstanz auffallend resistent, und erhält man genügend lange Zeit das Sieden, so gelingt es auf diesem Wege, die beiden Komponenten vollständig voneinander zu trennen.

Wir stimmen mit Samec vollkommen in dem Befunde überein, daß Stärken aus unterirdischen Organen weit mehr von der Hüllsubstanz enthalten als die Stärken aus Samen. Als leicht beschaffbare und im Handel erhältliche Stärkesorten haben wir bisher Kartoffel-, Arrow-Root-, Mais-, Weizen- und Reisstärke untersucht. Wenn wir nach diesen Versuchen die schwerer angreifbare Hüllsubstanz quantitativ zu bestimmen trachteten, so erhielten wir genau wie Samec bei Kartoffelstärke 83%, bei Arrow-Rot 80%, bei Weizen 63%, bei Mais 75% und bei Reis 80%.

¹⁾ Gatin-Gruzewska, Compt. rend. Acad. Sciences 146, 540 (1908).

Wir glauben nicht, daß die von uns so isolierte Hüllsubstanz des Stärkekornes mit der natürlichen Hüllsubstanz identisch ist, immerhin gelingt es auf diese Weise recht leicht, eine möglichst reine von Amylose freie Amylopektinsubstanz zu gewinnen.

Es sei betont, daß das Amylopektin der Kartoffelstärke besonders leicht gewinnbar ist und daß ein derartiges Amylopektin in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur keine Jodreaktion zeigt, wenn man die Reaktion wie üblich auf dem Objektträger ausführt, wenn man aber das so erhaltene Amylopektin zuerst in Wasser löst, abkühlt und nun mit Jod tingiert, so erhält man eine Rotfärbung. Die aus Samen isolierten Amylopektinfraktionen färben sich mit Jod violett, wobei im Farbton mehr das Rot überwiegt.

Bei Samenstärken wurde der Eindruck gewonnen, daß eine Trennung viel schwieriger als bei Kartoffelstärke zu erreichen ist. Erzwingt man eine Trennung, dann wird wohl das Amylopektin stets stark mitverändert.

Versuche

Zur Darstellung von Amylopektin aus Stärken wurde folgender Weg eingeschlagen. 25 g Stärke wurden mit 300 ccm möglichst trockenen Methylalkohol versetzt, in den trockenes Salzsäuregas so lange eingeleitet wurde, bis die Lösung etwa $n/10$ salzsauer war. Mit Rückflußkühler wurde nun ungefähr 24 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden Versuchsproben unter dem Mikroskope nach Zusatz eines Tropfens alkoholischer Jodlösung geprüft. Nach einiger Zeit bekommen die Stärkekörner Risse, platzen auf, wobei die Amylose herausgelöst wird. In einigen Fällen konnten wir die Beobachtung machen, wie rein blau gefärbter Amylosekörper aus ungefärbter Hülle hervorquillt. Nachdem sämtliche Amylose aus den Hüllen herausgelöst ist, erhält man auf die übliche Art auf dem Objektträger mit alkoholischer Jodlösung nicht färbbare Stärkekornhüllen, die teils mehr oder weniger zerrissen sind und nach ihrer unveränderten Struktur leicht als Bestandteile der jeweils verwendeten Stärke erkannt werden können. Der Kolbeninhalt wird darauf durch ein Glas-Gooch-Filter gegossen und das zurückbleibende Amylopektin mit

Methylalkohol und darauf mehrmals mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei etwa 50° C im Trockenschranke erhält man ein rein weißes lockeres Pulver, das von seiner mikroskopischen Struktur nichts verloren hat.

Besonders schöne mikroskopische Bilder konnten bei den Aufspaltungsversuchen mit Mais- und Weizenstärke erhalten werden, bei denen die plattgedrückten Körner immer an den Rändern aufspringen und dann dünne Deckel von Amylopektin liefern, die die Form eines Uhrglases besitzen. Die aufspaltende Wirkung konnte auch mit anderen stark dissoziierten Säuren, so z. B. mit Schwefelsäure erzielt werden und beruht wohl auf dem H-Ionengehalt des Reagens. Um uns die umständlichere Handhabung in der Dosierung mit trockenem HCl zu ersparen, setzten wir je 300 ccm Methylalkohol, 2 ccm konz. Schwefelsäure zu und erhielten so die gleichen Werte und Präparate von gleich prächtigem Aussehen. Wasserfreie Oxalsäure erwies sich, obwohl entsprechend größere Mengen verwendet wurden, infolge ihrer trägeren Wirkung als weniger geeignet. Hervorgehoben sei noch, daß Kartoffelstärke mit n/40 methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure noch aufgespalten werden konnte.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen
Institutes Prag

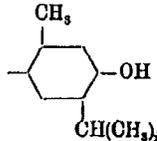
Chinolinderivate, XXXV

Synthese 2-phenylierter 2'-i-Propyl-4'-oxy-5'-methyl- 4-chinoline

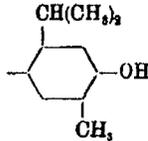
Von **Hanns John** und **Emil Andraschko**

(Eingegangen am 4. Januar 1932)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurden Chinolinderivate beschrieben, die in der 2-Stellung durch i-Propyl-m-kresol



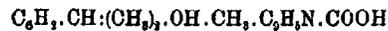
substituiert sind. — Nachstehend sei über die Bereitung von 4-Chinolinen berichtet, in denen dieses Phenol durch das i-Propyl-o-kresol



ersetzt ist.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin- 4-carbonsäure,



5 g Isatin werden in 35 g 33prozent. Kalilauge gelöst, 7 g 4-Oxy-2-i-propyl-5-methyl-acetophenon (Schmp. 89°) zugefügt und die Flüssigkeit 10 Stunden auf dem Wasserbade

¹⁾ H. John u. E. Andraschko, dies. Journ. (2) 131, 90 (1931).

unter Rückflußkühlung erwärmt. Dann wird mit 80 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit $n/2$ -Salzsäure schwach angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschränk wird die gelbe Substanz mit kaltem Wasser chlorfrei und neutral gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Menge: 6,7 g. Schmp. 271° . Dieses Produkt wird in 100 ccm $n/2$ -Soda gelöst, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit $n/2$ -Salzsäure angesäuert. Nach Waschen und Trocknen bei 110° wiegt die so erhaltene, bei 279° schmelzende Substanz 6,1 g. Aus 40 ccm Alkohol kommen gelbe, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2923 g Subst.: 11,9 ccm N (24° , 748 mm).

$C_{10}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,36 Gef. N 4,47

0,6522 g Subst.: 20,1 ccm $n/10$ -NaOH. — Ber. 20,32.

Die Säure löst sich in der Hitze leicht in Methyl-, Äthyl-, *i*-Propylalkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Toluol und Xylol. In Wasser ist das Produkt fast unlöslich, leicht in verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in der Hitze löslich sind, Kaliumchromat würfelförmige, schwer lösliche Krystalle, Kaliumferrocyanid einen unendlich kristallisierten, schwer löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base eine krystallinische, braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich und kristallisiert in dünnen, langen Nadeln.

Das Li-, Be-, Mg-, Sr- und Pb-Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Al-, Co-, Ni-, Zr-, Rh- und Bi-Salz erscheint in Form von unendlich kristallisierten Niederschlägen. Das Ca-Salz kommt in prismatischen Nadeln, das Fe-Salz bildet gelbe, an den Enden zugespitzte Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Das Cu-Salz stellt eine krystallinische, in der Hitze etwas lösliche Fällung dar, das Rb-Salz gut ausgebildete, prismatische Nadeln. Das Ag-Salz bildet kleine, zu Drusen vereinigte Prismen, das Cd-Salz kleine, oft zu sternchenförmigen Drusen angeordnete Nadeln, die sehr schwer löslich sind. Das Ba-Salz kommt in großen rhombischen Platten, das Pt-Salz in oft strahlig vereinigten nadelförmigen Krystallen, das Au-Salz in kugeligen, schwer löslichen Drusen, das Hg-Salz in schwer löslichen Nadeln, das UO_3 -Salz als eine krystallinische, schwer lösliche Fällung.

Die wäßrige Lösung wird durch verdünnte Eisenchloridlösung beim Erwärmen dunkelrot.

Methylester. 3 g Säure (Schmp. 279°), 4,8 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 60 ccm absoluter Methylalkohol werden 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10prozent. Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach 24stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wiegt die Substanz 2,5 g. Schmp. 188°. Zwecks Reinigung wird das Produkt zunächst aus 100 ccm trockenem Äther umkrystallisiert. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm 75prozent. Alkohol ergibt 2,2 g schön krystallisierter, gelber Prismen vom Schmp. 192°. Nochmalige Umkrystallisation aus 15 ccm Toluol liefert große, an den Enden abgeschrägte Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2256 g Subst.: 8,6 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$ Ber. N 4,18 Gef. N 4,10

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer in Petroläther und Wasser.

Die wäßrige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid braunrot.

2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot CH:(CH_2)_2 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot C_6H_4N$

5 g bei 110° getrocknete und fein gepulverte 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 279°) werden in einer Retorte zunächst mit kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung der Inhalt der Retorte abdestilliert. Das so erhaltene, braune Öl erstarrt nach Verreiben mit etwas Petroläther zu einer krystallinischen Masse, die 2,9 g wiegt und bei 109° schmilzt. Zwecks Reinigung wird die Substanz mit 50 ccm 3prozent. Natronlauge erwärmt, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert, und das Filtrat in der Kälte mit Essigsäure schwach angesäuert. Das dadurch ausfallende Produkt wird nach 12stündigem Stehen im Kühlschränk auf einem Filter gesammelt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Schmp. 118°. Menge: 2,5 g. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 125°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm Alkohol läßt kein weiteres Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

0,1992 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{16}H_{18}ON$ Ber. N 5,00 Gef. N 5,06

Die Substanz löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat krystallisiert in kleinen, in der Hitze löslichen Nadeln, Sulfat und Nitrat bilden krystallinische, in der Hitze lösliche Niederschläge.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates lange, prismatische Nadeln, welche in der Hitze leicht löslich sind, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid krystallinische, in der Hitze lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz eine amorph erscheinende braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Die wäßrige Lösung wird durch verdünnte Eisenchloridlösung beim Erhitzen hellrot.

2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-6-brom-
chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_5 \cdot CH:(CH_2)_2 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot Br \cdot C_6H_4N \cdot COOH$

2,4 g 5-Brom-isatin¹⁾ (Schmp. 247°), gelöst in 10 g 33 procent. Kalilauge und 2 g 4-Oxy-2-i-propyl-5-methylacetophenon werden 12 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens mit 50 ccm Wasser verdünnt und der Versuch wie vorstehend aufgearbeitet. Ergebnis: 4 g Substanz vom Schmp. 282°. Das Produkt wird in 150 ccm 2*n*-Sodalösung heiß gelöst, die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, filtriert und das Filtrat mit *n*/1-Salzsäure angesäuert. Nach Waschen und Trocknen bei 110° wiegt die so erlangte, bei 294° schmelzende Säure 3,8 g. Aus 100 ccm Alkohol 3,5 g große, gelb gefärbte Prismen. Schmp. 295°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm Methylalkohol läßt kein Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

¹⁾ W. Borsche u. W. Jakobs, Ber. 47, 855, 860 (1914).

0,2748 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{10}H_{13}O_3NBr$ Ber. N 8,50 Gef. N 8,51

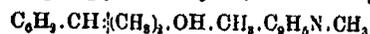
0,5456 g Subst.: 13,5 ccm n/10-NaOH. — Ber. 13,64 ccm.

Die Säure ist in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol in der Hitze löslich, in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, Petroläther und Wasser fast unlöslich.

Das Li-Salz bildet einen gelben, undeutlich krystallisierten Niederschlag, das Be-Salz eine amorph erscheinende, in der Hitze etwas lösliche Fällung, das Mg-Salz krystallisiert in farblosen, großen, in der Hitze leicht löslichen Prismen, das Al-Salz in unregelmäßigen, in der Hitze etwas löslichen Platten, das Ca-Salz in löslichen, zu Drusen angeordneten Nadeln, das V-Salz erscheint amorph, das Mn-Salz in gelben, plattenförmigen Krystallen, das Fe-Salz kommt in langen, verfilzten Nadeln, Co- und Ni-Salz bilden schwer lösliche Niederschläge, das Cu-Salz unregelmäßige, in der Hitze etwas lösliche Platten, das Rb-Salz ist sehr leicht löslich, das Sr-Salz krystallisiert in farblosen, leicht löslichen Würfeln, das Bi-Salz ist eine amorph erscheinende Fällung. Ag- und Cd-Salz sind in der Hitze etwas lösliche, undeutlich krystallisierte Niederschläge, das Ba-Salz krystallisiert in farblosen, wasserlöslichen, rhombischen Platten, das Au-Salz kommt in kugeligen Krystalldrüsen, das Hg-Salz ist sehr leicht löslich, das Pb-Salz erscheint in Form plattenförmiger, gelber Krystalle, die sich in der Hitze etwas lösen, das UO_2 -Salz in wasserlöslichen, schwach gelben Prismen.

Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel-rotbraun.

2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5', 4-dimethyl-chinolin,



3 g o-Amino-acetophenon und 4,4 g 4-Oxy-2-i-propyl-5-methyl-acetophenon werden in 30 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst und die Lösung nach Hinzufügen von 30 ccm 10 prozent. Natronlauge 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der Alkohol abdestilliert, die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit mit 30 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat mit n/1-Essigsäure schwach angesäuert. Der aus langen Nadeln bestehende, schwach gelbe Niederschlag wird nach 12 stündigem Verweilen im Kühlschränk mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmp. 80°. Umkrystallisation aus 30 ccm 70 prozent. Methylalkohol liefert

nadelförmige Krystalle, welche nach Trocknen im Vakuum 8 g wiegen und bei 81° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 80 cem Alkohol ergibt weiße, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1944 g Subst.: 8,2 cem N (20°, 742 mm).

$C_{10}H_{21}ON$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,68

Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, Wasser und n/10-Mineralsäuren.

Das Chlorhydrat bildet einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, das Sulfat in der Hitze etwas lösliche, schöne rhombische Platten. Das Nitrat ist leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung farblose, meist zu Büscheln vereinigte, lange Nadeln, die in der Hitze etwas löslich sind, Kallumchromat einen gelben, schwer löslichen Niederschlag, der aus monoklinen Krystallen besteht, Kaliumferrocyanid gibt keine Fällung. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base einen amorph erscheinenden, braunen Niederschlag. Das Pikrat erscheint in Form hexagonaler, in Alkohol sehr leicht löslicher Platten.

Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid hellrot.

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 2. Januar 1932)

Die 3-Methylgallussäure (I) war zuerst von Vogl¹⁾ durch Nitrierung des Vanillins, nachfolgende Reduktion, Austausch der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe und Überführung der Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe erhalten worden. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist sehr schlecht, und wie die Versuche späterer Forscher zeigten, ist die Substanz auch sehr unrein, da der von Vogl angegebene Schmelzpunkt um 20° niedriger ist als der reinen Verbindung. Das nachher von Fischer²⁾ empfohlene Verfahren ist auch umständlich und wegen der Verwendung von Diazomethan sehr kostspielig. Sehr gute Resultate lieferte das vor kurzem angegebene Verfahren von Bradley, Robinson und Schwarzenbach.³⁾ Nach diesem Verfahren wird Gallussäuremethylester in acetonischer Lösung mit Benzophenonchlorid zum 3-Oxy-4,5-diphenylendioxybenzoesäuremethylester kondensiert, mit Jodmethyl methyliert und hierauf durch Kochen mit konz. Salzsäure das Benzophenon abgespalten. Die auf diesem Wege erhaltene Säure ist sehr rein. Ein größeres Interesse beansprucht diese Verbindung, seitdem sich herausstellte, daß unter den Anthocyanidinen das Petunidin dieselben Atomgruppen enthält wie jene Säure. Zunächst führte ich in Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen über die Synthese der Gallusaldehyde⁴⁾ den Aufbau des 3-Methylgallus-aldehydes

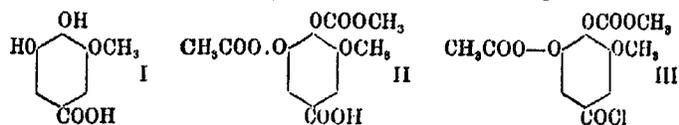
¹⁾ Monatshefte 20, 307 (1899).

²⁾ Ber. 46, 1123 (1913).

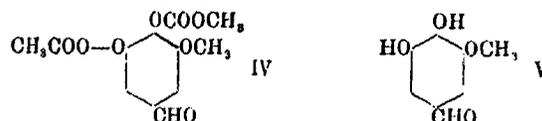
³⁾ Journ. Chem. Soc. 137, 793 (1930).

⁴⁾ F. Mauthner, Ber. 41, 920 (1909); Ann. Chem. 395, 273 (1918); 449, 102 (1926); Dies. Journ. 119, 306 (1928).

aus. Zu diesem Zwecke wurde die 3-Methylgallussäure mit chlorkohlensaurem Methyl in alkalischer Lösung in die Di-



carbomethoxy-3-methylgallussäure (II) übergeführt. Aus dieser Säure entstand durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Dicarbomethoxy-3-methylgallussäurechlorid (III). Bei der katalytischen Reduktion nach dem Rosenmundschen Verfahren entstand daraus der Dicarbomethoxy-3-methylgallusaldehyd (IV). Durch Verseifung mit Alkali im Wasserstoffströme wurde daraus 3-Methylgallusaldehyd gewonnen:



Hiermit sind sämtliche sechs nach der Theorie möglichen Gallusaldehyde bekannt.

Experimenteller Teil

4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäure

Die zur Darstellung nötige 3-Methylgallussäure stellte ich nach dem Verfahren von Bradley, Robinson und Schwarzenbach¹⁾ dar. Der als Ausgangsmaterial nötige Gallussäuremethylester entsteht sowohl nach dem Veresterungsverfahren mit Salzsäure²⁾ wie mit konz. Schwefelsäure in schlechter Ausbeute. Die besten Resultate wurden noch nach folgender Arbeitsweise erhalten.

100 g Gallussäure wurden mit 240 ccm absolutem Methylalkohol und 7 ccm konz. Schwefelsäure 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde ohne Abdestillieren des Alkohols mit 500 ccm Wasser versetzt und öfter mit 1 Liter Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde einigemal

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Hamburg, Monatshefte 10, 594; Will, Ber. 21, 2022.

mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Lösung wurde abdestilliert; es resultierten 40 g Gallussäuremethylester.

42 g Gallussäuremethylester in 19 ccm Pyridin und 100 ccm Aceton gelöst, wurden mit einer Lösung von 54 g Benzophenonchlorid in 50 g Aceton über Nacht stehen gelassen. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurden 31 g aus Benzol umkrystallisiertes 3-Oxy-4,5-diphenylendioxybenzoesäureäthylester erhalten.

31,5 g dieser Verbindung wurden in 140 ccm Methylalkohol gelöst, zur abgekühlten Lösung 2,1 g Natrium in 50 ccm Äthylalkohol und dann 10 ccm Jodmethyl hinzugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Methylierung beendet und beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt aus, das filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 28 g.

28 g Ester wurden mit 120 ccm konz. Salzsäure zwei Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt, mit Kaliumbicarbonatlösung neutralisiert und filtriert. Beim Ansäuern fiel die 3-Methylgallussäure aus, die aus warmem Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute 9,5 g. Schmp. 220° übereinstimmend mit Bradley, Robinson und Schwarzenbach¹⁾ sowie Fischer.²⁾ Hiernach ist die Schmelzpunktsangabe von Vogl³⁾ $199-200^{\circ}$ viel zu niedrig.

4,7 g 3-Methylgallussäure wurden in 77 ccm n-Natronlauge gelöst und in einem Kältegemisch bis zum Gefrieren der Lösung gekühlt. Dann wurde zur Lösung 4,7 g chlorkohlensaures Methyl in 3 Portionen innerhalb 15 Minuten hinzugefügt, wobei die Lösung immer kräftig geschüttelt und gut gekühlt wurde. Um die Carbomethoxylierung sicher durchzuführen, fügt man jetzt unter guter Kühlung nochmals 12,8 ccm 2 n-Natronlauge und dann 2,4 g chlorkohlensaures Methyl hinzu und schüttelt nochmals 15 Minuten lang. Dann wird unter Kühlung mit 55 ccm 2 n-Schwefelsäure angesäuert. Durch starkes Reiben erstarrt die Carbomethoxyverbindung bald; sie wird nach kurzem Stehen in Eiswasser filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die in heißem Aceton gelöste Sub-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

³⁾ A. a. O.

stanz wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser versetzt. Farblose Nadeln; Schmp. 149—150°.

4,340 mg Subst.: 7,621 mg CO₂, 1,690 mg H₂O.

C ₁₉ H ₁₉ O ₆	Ber. C 48,00	H 4,00
	Gef. „ 47,88	„ 4,32

Die alkoholische Lösung der Carbomethoxyverbindung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Alkohol.

4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäurechlorid

15 g der Säure wurden in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Fraktionierkolben mit 50 g trockenem Chloroform übergossen und mit 11,5 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid zuerst bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die flüchtigen Produkte wurden dann im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur abgesaugt. Der Rückstand wurde aus etwa 900 ccm heißem Ligroin umkrystallisiert. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wurde das Chlorid abgesaugt. Ausbeute 80%.

0,2315 g Subst.: 0,1031 g AgCl.

C ₁₉ H ₁₇ O ₆ Cl	Ber. Cl 11,14	Gef. Cl 10,97
---	---------------	---------------

Das Chlorid bildet, aus Ligroin nochmals umkrystallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 101—102°.

4,5-Dicarbomethoxy-3-methoxybenzaldehyd

5 g des Chlorides wurden in 15 ccm heißem Toluol gelöst, mit 2 g Palladium-Bariumkatalysator versetzt und 7 Stunden lang ein trockener Wasserstoffstrom durchgeleitet. Die Temperatur wurde durch ein Ölbad während der ganzen Zeit bei 110° gehalten. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen und der Katalysator öfter mit warmem Benzol gut ausgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 40° abgesaugt und der Rückstand im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die Carbomethoxyverbindung wurde nicht weiter gereinigt, sondern wie folgt gleich verseift.

4,5-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd

9,8 g Dicarbomethoxyverbindung wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einer dreifach tubulierten Woulfischen Flasche, nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, mit 68,9 ccm 2n-Natronlauge unter Kühlung langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei fortwährend Wasserstoff durchgeleitet wurde. Dann wurde mit 74 ccm 2n-Schwefelsäure angesäuert und die Lösung im Vakuum bei 40° auf ungefähr das halbe Volumen eingedampft. Die erkaltete Lösung wurde öfter mit Äther extrahiert und die Lösung mittels Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrte bald und wurde zur weiteren Reinigung aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 5,7 g. Ganz rein erhält man die Verbindung durch Lösen des Aldehyds in Äther, Durchschütteln mit einer konz. Bisulfitlösung und Extraktion der angesäuerten Bisulfitlösung mit Äther.

4,210 mg Subst.: 8,805 mg CO₂, 1,875 mg H₂O.

C ₉ H ₆ O ₄	Ber. C 57,1	H 4,8
	Gef. „ 57,03	„ 4,95

Der 4,5-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 130—131° schmelzen, in Übereinstimmung mit den Angaben von Bradley, Robinson und Schwarzenbach¹⁾, die den Aldehyd vor kurzem auf anderem Wege gewannen.

Die alkoholische Lösung des Aldehyds gibt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaktion. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Äther und warmem Benzol.

p-Nitrophenylhydrazon. 1 g Aldehyd wurden in 20 ccm 50prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsäuren (20 ccm 50prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird zur weiteren Reinigung aus viel 50prozent. Essigsäure umkristallisiert.

3,820 mg Subst.: 0,4885 ccm N (15°, 712 mm).

C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₃	Ber. N 13,86	Gef. N 14,00
---	--------------	--------------

¹⁾ A. a. O.

3-Methylgallussäuremethylester

Anschließend wurde der noch unbekannte Ester der 3-Methylgallussäure dargestellt. 5 g Säure wurden mit 50 ccm absolutem Methylalkohol übergossen, $\frac{1}{4}$ Stunde lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und dann 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestilliert, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Lösung wurde mit einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Ester wurde zur weiteren Reinigung aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

3,86 mg Subst.: 7,681 mg CO₂, 1,970 mg H₂O.

C ₉ H ₁₀ O ₆	Ber. C 54,54	H 5,5
	Gef. „ 54,27	„ 5,6

Farblose Nadeln vom Schmp. 112—113°. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid blau gefärbt.

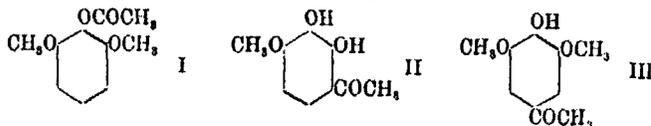
Mittellungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol

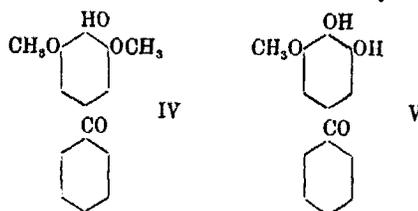
Von F. Mauthner

(Eingegangen am 2. Januar 1932)

Vor einiger Zeit¹⁾ teilte ich in diesem Journale eine Untersuchung mit, die die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol (I) in Gegenwart von Zinkchlorid betraf, wobei nicht nur die Acetylgruppe in den Benzolkern



wandert, sondern auch eine Methylgruppe gleichzeitig aus der Verbindung austritt; es entsteht dabei das Monomethylgallacetophenon (II). Führt man aber die Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols (I) in nitrobenzolischer Lösung²⁾ in Gegenwart von Aluminiumchlorid aus, so erfolgt die Wanderung der Acetylgruppe in anderer Richtung: es entsteht das Acetosyringon (III). In der Literatur sind verschiedene frühere Versuche beschrieben für die Synthese des Benzoylsyringons (IV) einer in diese Gruppe gehörigen Verbindung. Um die Synthese dieser

¹⁾ Dies. Journ. 118, 314 (1928).²⁾ Dies. Journ. 121, 255 (1929).

Verbindung zu bowerkstelligen, untersuchte ich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol in nitrobenzolischer Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die eingehende Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte, daß in diesem Falle mit dem Eintritt der Benzoylgruppe in den Benzolkern gleichzeitig eine Methylgruppe abgespalten wird, so daß Dioxy-methoxybenzophenon (V) entsteht.

Experimenteller Teil

Zur Ausführung der Reaktion löst man 20 g Dimethylpyrogallol in 100 g trockenem Nitrobenzol, kühlt die Lösung durch Eiswasser und fügt im Laufe einer halben Stunde 12 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Hierauf wird die Lösung mit 20 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen im Laufe einer halben Stunde versetzt, wobei die Lösung nach jeder Zugabe des Chlorides gut geschüttelt und die Temperatur zwischen + 2 bis 3° gehalten wird. Es ist wichtig, diese Reihenfolge des Zusatzes des Aluminiumchlorides und Benzoylchlorides einzuhalten, da sonst eine andere Verbindung entsteht. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Quecksilberschluß wegen des bei der Reaktion entstehenden Druckes gegen die Außenluft abgeschlossen und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wird das Reaktionsgemisch auf viel Eis gegossen, mit konz. Salzsäure versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das Gemisch zur Entfernung des Nitrobenzols 4 Stunden lang der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der im Kolben zurückbleibende Anteil wurde mit Äther extrahiert und die Lösung zweimal mit 5prozent. Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Dann wurde die Lösung viermal mit 7,5prozent. Natronlauge durchgeschüttelt und die vereinigten alkalischen Auszüge mit Salzsäure angesäuert. Die ätherische Lösung enthält viel Benzoyldimethylpyrogallol. Die alkalischen Auszüge wurden angesäuert und öfters mit Äther extrahiert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Der Rest des Rückstandes wurde in eine Porzellanschale gegossen, wobei bald Krystallisation eintrat. Der Äther wurde von den Krystallen abgegossen und die

Krystalle 24 Stunden lang auf dem Tonteller trocken gelassen. Dann wurde die Substanz in warmem Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und krystallisieren gelassen. Ausbeute 1,9 bis 3,7 g. An warmen Sommertagen waren die Ausbeuten am besten. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz noch zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das 3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenon krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Nadeln, die bei 168—169° schmelzen.

4,175 mg Subst.: 10,500 mg CO₂, 1,970 mg H₂O.

C ₁₁ H ₁₁ O ₄	Ber. C 68,85	H 4,91
	Gef. „ 68,59	„ 5,23

Die Verbindung ist leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem, leichter in warmem Benzol. Auf Grund der Analogie bei der Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol kommt der Benzoylgruppe wahrscheinlich die in der Formel (V) bezeichnete Stellung zu.

Oxim. 1 g des Ketons wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und zu dieser Lösung eine aus 1,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,8 g Natriumbicarbonat bereitete Hydroxylaminlösung hinzugefügt. Die Lösung wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben am Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt und dann in viel Wasser gegossen, wobei das Oxim bei mehrtägigem Stehen ausfällt. Die Krystalle wurden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert.

4,435 mg Subst.: 0,2161 ccm N (22°, 717 mm).

C ₁₄ H ₁₃ NO ₄	Ber. N 5,40	Gef. N 5,25
---	-------------	-------------

Farblose Nadeln, die bei 169—170° unter vorherigem Sintern schmelzen.

Zur Gewinnung von 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd

Von K. H. Slotta

(Eingegangen am 12. Januar 1932)

Da 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd, der auch Trimethyl-gallus-aldehyd genannt wird, als Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen in Frage kommt, möchte ich zu der hier erschienenen Notiz von M. Nierenstein¹⁾ kurz Stellung nehmen.

In seiner Dissertation hatte H. F. Dean²⁾ erwähnt, daß man bei der katalytischen Reduktion des Trimethyl-gallussäure-chlorids mit Vorteil Xylol als Lösungsmittel verwendet; aber weder diese noch seine anderen präparativen Erfahrungen gingen in die Literatur über, da in der mit M. Nierenstein erfolgten Veröffentlichung³⁾ nur erwähnt wurde, daß bei dieser Reduktion eine Ausbeute von 75,5% d. Th. erzielt wurde. Infolgedessen konnte F. Mauthner⁴⁾, der 5 Jahre später den Aldehyd auf gleichem Wege herstellte, nur 46% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Ungefähr gleichzeitig mit ihm hatte ich mit H. Heller⁵⁾ die Umsetzung des Trimethyl-gallussäure-chlorids zum 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd durchgearbeitet und festgestellt, daß man bei dieser Reaktion ohne Schwierigkeit eine gleichbleibende Ausbeute von 80% erzielen kann. Notwendig ist nur, daß das Chlorid nicht mit Thionyl-chlorid, sondern mit Phosphor-pentachlorid hergestellt und dreimal bei Unterdruck destilliert ist, daß man als Lösungsmittel trocknes Xylol benutzt, daß man mit einer genügend großen Menge Palladium-Bariumsulfat-

¹⁾ M. Nierenstein, Dies. Journ. 132, 200 (1931).

²⁾ H. F. Dean, Diss. Bristol 1924.

³⁾ H. F. Dean u. M. Nierenstein, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1679 (1925).

⁴⁾ F. Mauthner, Dies. Journ. 129, 283 (1931).

⁵⁾ K. H. Slotta u. H. Heller, B. 63, 3034 u. 3042 (1930).

Katalysator ohne Aktivator arbeitet und daß der Wasserstoff in möglichst kleinen Bläschen durch das Reaktionsgemisch perlt, wie man es erreicht, wenn man ihn durch eine Glasfritte einleitet. Obgleich wir also auf diese Weise unter den bisher einfachsten Versuchsbedingungen die besten Ausbeuten erzielt haben, erwähnt M. Nierenstein¹⁾ unsere Arbeit nur beiläufig in einer auf die Mauthnerschen Versuche bezüglichen Anmerkung.

Wenn es im übrigen auch dankenswert ist, daß wenigstens jetzt nach 6 Jahren veröffentlicht wird, wie die von Dean und Nierenstein früher angegebene Ausbeute von 75,5% erreicht wurde, so bin ich doch davon überzeugt, daß die vier Punkte, die M. Nierenstein jetzt als für die damalige Arbeitsweise „wesentlich“ anführt (bis auf das Arbeiten in Xylol), nur von untergeordneter Bedeutung sind. Wir kamen nämlich immer mit Apparaten ohne Glasschliffe nur mit Korkstopfen aus, evakuierten weder den Apparat, noch füllten wir ihn vorher mit sauerstofffreiem Stickstoff. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und nur mit Kaliumpermanganat-Lösung und konz. Schwefelsäure gewaschen. Berücksichtigt man, daß wir die 5fache Menge Chlorid umsetzten, so ergibt sich, daß wir mit einer noch geringeren Menge Palladium ohne Aktivator noch etwas schneller zum Ziele kamen.

Die sehr glatt verlaufende Reduktion, die im Breslauer Institut mehrfach auch von Praktikanten ausgeführt wurde, läßt sich also mit wesentlich einfacheren Mitteln noch erfolgreicher durchführen, als es nach der Veröffentlichung von M. Nierenstein¹⁾ scheinen möchte.

Breslau.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 129.

Mitteilungen aus dem Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin

Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs

V.: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals

Von Helmuth Scheibler, Willy Beiser und Walter Krabbe

(Eingegangen am 12. Januar 1932)

Im Anschluß an Untersuchungen über Ketenacetale¹⁾ ist vor einigen Jahren das Kohlenoxyd-diäthylacetal (Diäthoxy-methylen) aufgefunden worden.²⁾ Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung, in der zwei einwertige Radikale an ein zweiwertiges Kohlenstoffatom gebunden sind, wurden bisher nur ungenau beschrieben, da die erhaltenen Mengen zu einer eingehenden Untersuchung nicht ausreichten. Es wurde daher versucht, neue Verfahren zur Darstellung von Kohlenoxyd-diäthylacetal aufzufinden, sowie die bisher bekannten, die vom Diäthoxy-essigsäure-äthylester und vom Ameisensäure-äthylester³⁾ ausgingen, zu verbessern.

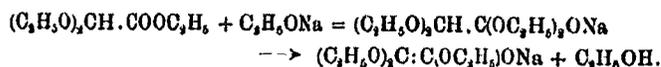
Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxy-essigester bei Zimmertemperatur wurde Kohlenoxyd-diäthylacetal nur in geringen Mengen und in noch nicht analysenreinem Zustande erhalten. Bei der Wiederholung des Versuches bei einer Reaktionstemperatur von 50—60° zeigte sich nun, daß die nach der Zersetzung mit Wasser erhaltenen neutralen Reaktionsprodukte ein starkes Reduktionsvermögen gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung besaßen, und zwar

¹⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, Ber. 55, 789 (1922); H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nicolit, Ann. Chem. 458, 21 (1927).

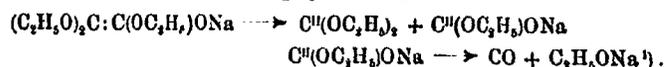
²⁾ H. Scheibler, Ber. 59, 1022 (1926); 60, 554 (1927).

³⁾ Vgl. IV. Mitteilung: H. Scheibler, Ber. 64, 2914 (1931).

nicht nur die zum großen Teil aus Alkohol bestehende bei 78° siedende Fraktion, sondern auch der mit unverbrauchtem Diäthoxy-essigester übergehende höher siedende Anteil. Um die Ausbeute an diesen Reaktionsprodukten zu verbessern, wurden die Bedingungen der Kondensationsreaktion zwischen Diäthoxy-essigester und Natriumäthylat in verschiedener Weise modifiziert. So wurde die Temperatur gegenüber dem ersten Versuch bis auf 110° gesteigert und die niedrig siedenden Anteile beständig abgesaugt. Die Reaktion war von einer Kohlenoxydentwicklung begleitet. Beim Fraktionieren des Destillates ging zunächst Ameisensäureester als Vorlauf über, dann folgte die größtenteils aus Alkohol bestehende Hauptfraktion, die geringe Mengen von Kohlenoxyd-acetal enthielt. Äthylalkohol entsteht bei der Bildung des Ester-enolats:



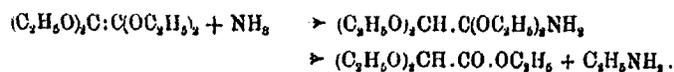
Auffallend war, daß bei Anwendung von überschüssigem Ester mehr Alkohol abgespalten wurde, als nach dieser Reaktionsgleichung aus Diäthoxyessigester bei der Umsetzung mit Natriumäthylat entstehen kann. Der Überschuß, der bis zu 50% der berechneten Menge betrug, ist auf eine Neubildung von Natriumäthylat zurückzuführen, die während der Reaktion eintritt. Diese sowie die erwähnte Kohlenoxydentwicklung lassen sich zwanglos durch eine weitere Spaltung des aus dem Ester-enolat zunächst entstandenen Natriumoxy-äthoxy-methylens $C^{II}(OC_2H_5)ONa$ (vgl. S. 134) erklären:



Durch Einwirkung von Alkohol auf Natriumoxy-äthoxy-methylen kommt auch die Bildung des im Vorlauf enthaltenen Ameisensäure-äthylesters zustande.¹⁾ Das andere Spaltprodukt des Ester-enolats, das Kohlenoxyd-acetal $C^{II}(OC_2H_5)_2$ findet sich nur in geringer Menge neben Alkohol in der bei 78° siedenden Fraktion vor. Es ist hauptsächlich in Form von Kondensationsprodukten in den höher siedenden Anteilen enthalten.

¹⁾ Vgl. Anm. 3, S. 131.

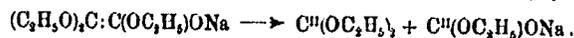
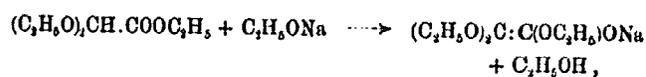
Der dunkelgefärbte Destillationsrückstand wurde entweder nach der Behandlung mit Wasser mit Äther extrahiert oder in ätherischer Lösung bzw. Suspension mit in Äther gelösten starken Säuren (Schwefelsäure, Ameisensäure) zersetzt. In jedem Falle enthielt die Lösung dann destillierbare Produkte, die sodaalkalische Permanganatlösung stark reduzierten. Nach einem hauptsächlich aus Alkohol bestehenden Vorlauf ließen sich zwei Fraktionen abtrennen, von denen die erste vom Sdp.₁₈ 70—90° noch unveränderten Diäthoxyessigester enthielt. Die Isolierung des ungesättigt reagierenden Anteils wurde auf verschiedene Weise zu erreichen versucht, ohne daß es aber bisher möglich war, diese sehr empfindliche Verbindung in reinem Zustande zu fassen. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um Di-kohlenoxyd-tetraäthyl-acetal (Tetraäthoxy-äthylen, Diäthoxy-keten-diäthyl-acetal) $(C_2H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$. Es ist jedoch gelungen, ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Alkohol an diese Verbindung, den Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester $(C_2H_5O)_2CH.C(OC_2H_5)_3$ zu isolieren, der bei der Behandlung der Fraktion vom Sdp.₁₃ 70—90° mit verdünnter wäßriger Lauge bei Zimmertemperatur allein übrigbleibt. Hierbei wird nicht nur Diäthoxyessigester verseift, wie durch einen Kontrollversuch festgestellt wurde, sondern auch das Tetraäthoxyäthylen erfährt eine Umwandlung, die sich durch das Ausbleiben der Permanganatreaktion zu erkennen gab. — Bei der Behandlung dieser Fraktion in ätherischer Lösung mit Natriumamid oder in alkoholischer Lösung mit Ammoniakgas konnte ebenfalls nicht Tetraäthoxyäthylen, sondern nur Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester isoliert werden. Wahrscheinlich reagiert nicht nur Diäthoxy-essigester mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung des Amids, sondern es findet auch Anlagerung von Ammoniak an Tetraäthoxy-äthylen statt. Die hierbei entstehende Verbindung spaltet dann bei der Destillation Äthylamin ab unter Rückbildung von Diäthoxyessigester, der weiterhin in das Amid übergeführt wird.



Es ergibt sich nun die Frage, ob die monomere oder die dimere Form des Kohlenoxyd-acetals, also das Diäthoxy-

methylen oder das Tetraäthoxy-äthylen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxyessigester zunächst entsteht. In Analogie mit der Bildung von Keten-diäthylacetal aus Essigester¹⁾ war früher das Tetraäthoxy-äthylen (Diäthoxyketen-diäthylacetal) als das ursprüngliche Reaktionsprodukt angesehen worden. Hierfür sprach weiterhin auch die Darstellung von Diphenoxyketen-diäthylacetal (α, α -Diäthoxy- β, β -Diphenoxy-äthylen $(C_6H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$ aus Diphenoxy-essigsäure-äthylester. Dieses Acetal des Di-Kohlenoxyds erwies sich aber als beständig, sogar bei der verhältnismäßig hohen Destillationstemperatur ($140-145^\circ/0,8$ mm).²⁾ So ist nun auch festgestellt worden, daß Tetraäthoxyäthylen zusammen mit Diäthoxyessigester ohne Zersetzung unter normalem Druck destilliert werden kann, denn die Reduktionswirkung gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung erleidet auch nach mehrfacher Destillation keine Einbuße. Die Entstehung von Kohlenoxyd-diäthylacetal aus Di-kohlenoxyd-tetraäthylacetal durch spontane Zersetzung, wie dies früher angenommen worden war, ist also hiermit widerlegt. Beide Körper bilden sich vielmehr gleichzeitig nebeneinander durch verschiedene Reaktionsvorgänge oder Di-kohlenoxyd-tetraäthylacetal entsteht erst sekundär aus Kohlenoxyd-diäthylacetal unter dem katalytischen Einfluß von Natriumäthylat.

Für die direkte Bildung des monomeren Kohlenoxyd-diäthylacetals aus Diäthoxyessigester ergibt sich auf Grund der neuen Beobachtungen ein anderer Reaktionsverlauf, als er bisher angenommen worden war. Da die Bildung von Kohlenoxydacetal gleichzeitig mit der Abspaltung von Alkohol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxyessigester erfolgt, so ergibt sich, daß das Diäthoxy-essigester-enolat unbeständig ist und in Kohlenoxyd-diäthylacetal und Natriumoxy-äthoxy-methylen gespalten wird:



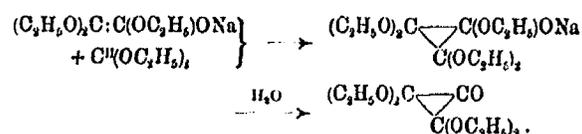
¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 131.

²⁾ H. Scheibler u. E. Baumann, Ber. 62, 2057 (1929).

Auch dieses ist bei der Reaktionstemperatur nicht beständig¹⁾; zum Teil wird es unter Bildung von Kohlenoxyd und Natriumäthylat (s. o.) gespalten, zum Teil geht es in hochmolekulare Kondensationsprodukte über.

Bei einem Derivat der Diäthoxy-essigsäure, dem Bis-(diäthoxy-acetyl)-azin, ist von A. Wohl und B. Mylo²⁾ bereits eine Sprungung der Kohlenstoffkette unter Bildung von Ortho-ameisensäureester beobachtet worden. Diese erfolgt beim Erhitzen auf höhere Temperatur und beim Kochen der alkoholischen Lösung. Ortho-ameisensäureester entsteht hier wahrscheinlich durch Anlagerung von Alkohol an Kohlenoxydacetal in Abwesenheit eines alkalischen Kondensationsmittels.

Außer den zusammen mit unverbrauchtem Diäthoxy-essigester siedenden Substanzen wurden bei der Destillation der neutralen Reaktionsprodukte noch höher siedende Fraktionen erhalten, die sodaalkalische Permanganatlösung stark reduzierten und mit Phenylhydrazin ölige Hydrazone gaben. Besonders reichlich war eine Fraktion vom Sdp.₁₈ 140—142°. Nach der Analyse handelt es sich um eine aus 1 Mol. Kohlenoxyd und 2 Mol. Kohlenoxyd-diäthylacetal zusammengesetzte Verbindung, die durch Anlagerung von Kohlenoxyd-acetal an Diäthoxy-essigester-enolat und nachfolgende Zersetzung mit Wasser oder mit wasserfreien Säuren entstehen könnte:



Die weiteren hoch siedenden, neutralen und sauren Kondensationsprodukte, die sich in erheblicher Menge bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxyessigester aus letzterem bilden, sind noch nicht untersucht worden.

Der Ersatz des Natriumäthylats durch Kaliumäthylat führte zu keiner wesentlichen Änderung des Kondensationsvorganges. Da bereits bei 60° starke Dunkelfärbung eintrat, so wurde diese Temperatur bei der Umsetzung nicht überschritten. Als das in Äther gelöste Reaktionsprodukt mit einer Lösung von konz. Schwefelsäure in Äther neutralisiert wurde, konnte bei der Destillation Ameisensäure nachgewiesen werden.

¹⁾ Vgl. Ann. 3, S. 131.

²⁾ Ber. 45, 338 (1912).

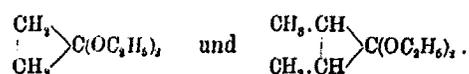
Andere Resultate wurden bei Verwendung von Magnesium- oder Aluminium-äthylat als Kondensationsmitteln erhalten. Zwar erfolgte der Eintritt der Reaktion, der sich durch die Bildung eines niedrig siedenden Destillates bemerkbar machte, bei wesentlich höherer Temperatur, als bei den Versuchen mit den Alkali-alkoholaten, nämlich erst bei 170—200°; doch färbte sich nun der Destillationsrückstand nicht dunkel. Auch bildete sich Kohlenoxyd nicht, und überhaupt keine gasförmigen Stoffe, ebenso wenig wurden hoch siedende, neutrale Kondensationsprodukte bei der weiteren Verarbeitung erhalten. Das während der Kondensation gewonnene Destillat ließ sich in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die erste aus Alkohol und einer gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung ungesättigt reagierenden Verbindung, die zweite aus Diäthoxyessigester und Tetraäthoxyäthylen bestand. Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester bildete sich dagegen nicht. Im Rückstand blieben salzartige Kondensationsprodukte, die bei der Zerlegung mit Säuren ein nicht destillierbares Harz lieferten.

Ähnlich wie Magnesium- und Aluminium-äthylat reagieren die Magnesium-äthylat-halogenide, die entweder aus den Magnesium-halogenalkylen mit Alkohol oder durch Einwirkung von alkoholischen Halogenwasserstoffsäuren in berechneter Menge auf Magnesium dargestellt werden können.¹⁾ Bei einer Reaktionstemperatur, die 20—30° niedriger als bei den Versuchen mit Magnesium- und Aluminium-äthylat lag, trat Spaltung des Diäthoxyessigesters ein. Beim Fraktionieren des Destillates wurde ein aus Halogenalkylen bestehender Vorlauf erhalten. Weil das bei 98° siedende Äthylbromid schwieriger abgetrennt werden kann als Äthylchlorid vom Sdp. 12,5°, so ist die Verwendung von Magnesium-äthylat-chlorid dem Bromid gegenüber vorzuziehen. Die weitaus größte Menge des Destillates ging beim Fraktionieren bei etwa 78° über und bestand aus Alkohol und stark ungesättigt reagierenden Verbindungen von charakteristischem Geruch. Um diese zu isolieren, wurde der Alkohol an Lithiumbromid gebunden, die flüchtigen Stoffe bei Zimmertemperatur mit

¹⁾ H. Meerwein u. R. Schmidt, Ann. Chem. 444, 236 (1925).

Wasserstoff übergetrieben und durch Kühlung mit flüssiger Luft wieder kondensiert. Es handelt sich nicht um eine einheitliche Verbindung, da kein konstanter Siedepunkt erhalten wurde; doch liegen wahrscheinlich nahe verwandte Stoffe vor, die einen höheren Kohlenstoffgehalt als Kohlenoxyd-acetal haben. Gegenüber Alkali sind sie unempfindlich, dagegen werden sie durch Mineralsäuren verseift; also ein Verhalten, das für Acetale charakteristisch ist. Die Entstehung solcher Stoffe kann man durch Wechselwirkung von Kohlenoxyd-acetal mit Äthylen bzw. Äthylidenresten erklären. Wie Terentiew¹⁾ beobachtete, spaltet Magnesiumäthylat bei 380 bis 410° Äthylidenreste ab, die durch Vereinigung mit Äthylalkohol zur Bildung von Butylalkohol Veranlassung geben.

Von Acetalen, die durch Vereinigung eines $C(OC_2H_5)_3$ - und eines C_2H_4 -Restes entstehen können, sind bekannt: Acrolein-acetal $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$ und Methyl-keten-acetal $CH_3.CH:C(OC_2H_5)_2$ ²⁾ — Es scheint sich hier aber um Verbindungen von anderen Eigenschaften zu handeln, vielleicht um Cyclopropan-derivate:



Die hier beschriebenen Versuche führten also noch nicht zu dem erstrebten Ziel: zur Isolierung von reinem Kohlenoxyd-diäthylacetal. Doch sind die zu überwindenden Schwierigkeiten, die durch die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung verursacht werden, nun erst richtig erkannt worden. Diese kommen namentlich in der Polymerisationsfähigkeit durch Alkalien neben der bereits bekannten Säureempfindlichkeit zum Ausdruck. Ferner spielt die Fähigkeit des Kohlenoxydacetals, Anlagerungsverbindungen zu bilden, eine große Rolle. Daher ist es auch noch nicht gelungen, eine Trennung von Äthylalkohol, der als Begleitstoff hauptsächlich in Frage kommt, durchzuführen.

¹⁾ Terentiew, Chem. Zentralbl. 1924 II, S.2579; vgl. auch Nef, Ann. Chem. 208, 219, 228 (1897).

²⁾ H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolić, Ann. Chem. 458, 37 (1927).

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Natrium-äthylat auf Diäthoxyessigester

1. Versuch. In eine Lösung von 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) in 50 ccm trockenem Äther wurden unter Kühlung 27 g alkoholfreies Natriumäthylat (0,4 Mol.) eingetragen, dann der Äther wieder aus dem mit Gummistopfen und Glashahn versehenen Rundkolben abgesaugt und das Reaktionsgefäß mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurden in den evakuierten Raum 50 ccm Äther eingesaugt, nach dem Umschütteln der Äther verdampft und der Rückstand nochmals mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt. Die gleiche Behandlung wurde dann noch zweimal wiederholt. Nun setzte man durch Einsaugen eine Lösung von 35,2 g Diäthoxyessigester in 50 ccm Äther zu, verdampfte das Lösungsmittel und ließ das Reaktionsgemisch verschlossen in dem evakuierten Kolben 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Einsaugen von 50 ccm Äther wurde geöffnet, 25 g Eis zugefügt und die wäßrige Lösung im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Zur Bindung des Alkohols wurde die ätherische Lösung mit überschüssigem gepulvertem Chlorcalcium mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt und dann der Äther unter Verwendung einer Fraktionierkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde aus einem Kolonnenkolben destilliert: Fraktion a) bis 110° Badtemperatur wurde unter normalem Druck aufgefangen, der Rest wurde unter vermindertem Druck destilliert (Fraktion b).

Da Fraktion a noch Alkohol enthielt, so wurde diese in konz. ätherischer Lösung nochmals mit gepulvertem Chlorcalcium behandelt. Beim Destillieren gingen geringe Mengen von 50—65° und bei 78° siedender Destillate über.

Fraktion b siedete von 65—78°/12 mm. Um den in dieser Fraktion enthaltenen Diäthoxyessigester zu verseifen, wurde mit 3 n-wäßriger Natronlauge 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Aussalzen mit Kaliumcarbonat wurde mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Es wurden 0,7 g vom Sdp.₁₂ 70° erhalten. Nach der Analyse liegt nicht Tetraäthoxyäthylen

sondern der aus dieser Verbindung durch Anlagerung von Alkohol entstandene Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester vor:

4,504 mg Subst.: 9,555 mg CO₂, 4,29 mg H₂O.

Diäthoxyessigester (176,13)	Ber. C	54,50	H	9,16
Orthoester (250,21)	„	57,55	„	10,47
Tetraäthoxyäthylen (204,16)	„	58,78	„	9,87
	Gef. „	57,86	„	10,66

2. Versuch. Eine Lösung von 35,2 g Diäthoxyessigester in 100 ccm Äther wurde unter Kühlung allmählich mit 27 g Natriumäthylat versetzt. Nachdem durch häufiges Umschütteln völlige Lösung eingetreten war, wurde der Äther abgedampft und das Reaktionsgefäß mit einem absteigenden Kühler und zwei hintereinander geschalteten mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Vorlagen verbunden. Unter beständigem Saugen mittels der Wasserstrahlluftpumpe wurde allmählich bis auf 110° Badtemperatur erwärmt und 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Schon während des Abdestillierens des Äthers und in stärkerem Maße bei der Temperaturerhöhung ließ sich die Abspaltung von Kohlenoxyd durch die Schwarzfärbung eines mit Palladiumchlorür getränkten Papierstreifens nachweisen. Das in der Vorlage aufgefangene Destillat I, dessen Gewicht 15 g betrug, wurde gesondert von dem im Reaktionsgefäß verbliebenen festen Rückstand II verarbeitet.

Destillat I wurde zur Bindung des Alkohols zunächst mit einer gesättigten wäßrigen Chlorcalciumlösung geschüttelt, ausgeäthert und nochmals mit festem Chlorcalcium behandelt. Aus der so erhaltenen festen Masse ließ sich nun nichts mehr mit Äther extrahieren.

Der Rückstand II wurde nach dem Erkalten mit einer Lösung von 20 g Diäthoxyessigester in 50 ccm Äther versetzt, am Rückflußkühler aufgeköcht, der Äther im Vakuum verdunstet und verschlossen 15 Stunden aufbewahrt. Dann wurde mit Äther überschichtet und 25 g Eis zugegeben. Beim Umschütteln trat allmählich Lösung ein. Nach 15 stündigem Aufbewahren wurde im Apparat mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium behandelt und unter Verwendung einer Kolonne eingedampft. Bei der Destillation des Rückstandes zunächst unter normalem Druck bis 110° Bad-

temperatur wurde eine von 70—80° siedende Fraktion II a aufgefangen und der Rest unter 12 mm weiter destilliert (Fraktion II b). Fraktion II a wurde mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und mit überschüssigem gepulvertem Chlorcalcium mehrere Stunden geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb kein Rückstand. Das Chlorcalcium wurde mit Äther überschichtet und in der eben ausreichenden Menge Eis gelöst. Durch gründliche Extraktion mit Äther ließ sich eine geringe Menge eines von 78—80° siedenden Destillates von charakteristischem Geruche fassen, doch enthielt das Präparat immer noch Alkohol.

Die Fraktion II b gab ein von 65—80°/12 mm siedendes Destillat II b, 1 und einen Rückstand II c. Das Destillat II b, 1 wurde zur Verseifung des enthaltenen Diäthoxyessigesters mit 3n-wäßriger Natronlauge 8 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde mit Äther überschichtet, unter Kühlung mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, noch mehrmals mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert: Sdp._{13,6} 70—71°. Das Destillat reduzierte stark sodaalkalische Permanganatlösung. Nach mehrmaliger Wiederholung der Behandlung mit 3n-Natronlauge unter Zusatz von 0,4 g Alkohol zur Vervollständigung der Verseifung wurde 2,7 g eines Destillates vom Sdp._{13,5} 70 bis 71° erhalten (II b, 2).

Der Rückstand II c bildete nach dem Erkalten eine zähflüssige, dunkelbraun gefärbte Masse, die in Äther löslich war. Nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen wurde nach einem kleinen von 70—80°/12 mm siedenden Vorlauf 3,0 g einer von 140—150°/12 mm siedenden Fraktion II c, 1 erhalten, die starkes Reduktionsvermögen gegenüber Permanganatlösung und Fehlingscher Lösung besaß und mit Phenylhydrazin und Essigsäure ein braun gefärbtes Öl gab. — Es blieb eine dunkelgefärbte Masse zurück, aus der sich flüssige Anteile nicht mehr abdestillieren ließen.

3. Versuch. In gleicher Weise wie Versuch 2 mit 35,2 g Diäthoxyessigestern und 27 g Natriumäthylat ausgeführt, doch unterblieb (im Gegensatz zu Versuch 2) ein weiterer Zusatz von Ester. Destillat I wurde in gleicher Menge wie bei Versuch 2 erhalten. Die Ausbeute an einmal mit 3n-Natronlauge

behandeltem Destillat IIb, 2 vom Sdp._{13,5} 70—75° betrug 4,5 g. Nach nochmaliger Behandlung wurden 3,6 g vom Sdp._{13,5} 71 bis 72° wiedergewonnen. Ein Kontrollversuch mit Diäthoxyessigester zeigte, daß dieser schon nach kurzer Zeit beim Schütteln mit 5n-Natronlauge völlig verseift wurde; doch scheint auch Tetraäthoxyäthylen von der verdünnten Lauge allmählich angegriffen zu werden. Hierauf deuten die Werte der Kohlenwasserstoffbestimmungen hin, nach denen es sich um Gemische von Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester und Diäthoxyessigester (entstanden durch Abspaltung von Alkohol aus dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol. H₂O an Tetraäthoxyäthylen) handelt:

Gef. C 55,40 H 10,72

und nach nochmaliger sehr verlustreicher Behandlung mit alkoholischer Kalilauge:

Gef. C 55,16 H 10,46

4. Versuch. In 70,4 g Diäthoxyessigester (0,4 Mol.) wurden unter Kühlung 13,6 g Natriumäthylat (0,2 Mol.) allmählich eingetragen und zunächst 3 Stunden auf 50—60° erwärmt. Als die Temperatur dann auf 80° gesteigert wurde, begann unter 30 mm Druck die Destillation des abgespaltenen Alkohols unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd (Nachweis mit Palladiumchlorür). Nach 8 stündiger Reaktionsdauer, zuletzt bei 110° Badtemperatur, blieb das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten syrupös, während bei den früheren Versuchen mit überschüssigem Natriumäthylat eine feste Masse entstanden war.

Destillat I gab beim Fraktionieren aus einem Kolonnenkolben: Fraktion Ia: 1,5 g vom Sdp.₇₆₀ 40—60°, die nach nochmaligem Fraktionieren von 55—57° siedete und Kaliumpermanganat sowie Quecksilberchloridlösung in Gegenwart von Natriumacetat stark reduzierte. Es handelt sich um Ameisensäureester. — Fraktion Ib: 14 g vom Sdp.₇₆₀ 78—79° bestand aus Alkohol, der nur geringe Mengen von Kohlenoxydacetal enthielt, wie sich bei der Titration mit Kaliumpermanganat ergab (vgl. S. 150). Da nur eine der Hälfte des angewandten Diäthoxyessigesters äquivalente Menge Natriumäthylat zur Anwendung kam, so hätten eigentlich nur 9,2 g Alkohol abge-

spalten werden können. Wahrscheinlich ist im Laufe der Reaktion eine Neubildung von Natriumäthylat eingetreten, das sich mit weiteren Ester Mengen umgesetzt hat. — Fraktion Ic: 2,5 g vom Sdp.₁₂ 71—88° gehört zu Fraktion IIb, 1, mit der sie zusammen verarbeitet wurde.

Der Rückstand II wurde unter Äther mit wenig Eis versetzt und Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Extrahieren mit Äther im Apparat wurden 20 g der Fraktion IIb, 1 vom Sdp.₁₂ 71 bis 88° erhalten, die zum großen Teil aus Diäthoxyessigester bestand. Um diesen zu verseifen, wurde mit der zur Verseifung von 20 g Ester erforderlichen Menge 4 n-Kalilauge geschüttelt. Der wiedergewonnene, von Kalilauge nicht angegriffene Anteil wog 1,2 g (vgl. unten).

Bei weiterer Destillation wurde eine Fraktion IIc vom Sdp.₁₂ 120—150° erhalten, während gleichzeitig eine beträchtliche Kohlenoxydabspaltung stattfand. Der Rückstand bildete in der Kälte eine feste, schwarze Masse, die auf Zusatz von Kupferpulver beim Erhitzen auf 230° Badtemperatur unter normalem Druck ein von 75—80° übergehendes Destillat (hauptsächlich Alkohol) lieferte. — Fraktion IIc gab beim Erhitzen mit Kupferpulver unter normalem Druck gleichfalls ein niedrig siedendes Destillat im Gegensatz zu Fraktion IIb. Der in letzterer Fraktion enthaltene Diäthoxy-ortho-essigsäuretriäthylester läßt sich vielmehr auch in Gegenwart von Kupferpulver ohne Zersetzung unter normalem Druck destillieren (vgl. unten).

5. Versuch. In 70,4 g Diäthoxyessigester (0,4 Mol.) wurden 20,4 g Natriumäthylat (0,3 Mol.) unter Kühlung allmählich eingetragen. Die Untersuchung des Destillates gab ein mit Versuch 4 übereinstimmendes Resultat.

Der Rückstand II war in Äther löslich. Beim Einleiten von trockenem Kohlendioxyd trat keine Fällung ein; unverändertes Natriumäthylat war also nicht mehr vorhanden. Auf Zusatz von wenig Wasser unter beständigem Einleiten von Kohlendioxyd bildete sich eine feste Masse, von der die ätherische Lösung abgetrennt wurde. Letztere wurde mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung gewaschen und über entwässertem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen

des Äthers mittels Kolonne wurden nach zweimaligem Destillieren folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion IIa:	3 g, Sdp. ₇₀₀	70—80°
„ IIb:	10,5 g, Sdp. ₁₈	75—85°
„ IIc:	2,5 g, Sdp. ₁₈	140—142°.

Die Gewinnung des in Fraktion IIb (4. u. 5. Versuch) enthaltenen Tetraäthoxyäthylens wurde außer durch Verseifung mit wäßriger Kalilauge noch durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak und mit Natriumamid zu bewirken versucht:

10,5 g der Fraktion IIb (5. Versuch) wurden mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 15 Stunden bei Zimmertemperatur verschlossen aufbewahrt. Nach dem Verdampfen des Alkohols unter vermindertem Druck wurde der erhaltene Rückstand mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert, in dem das gebildete Diäthoxy-acetamid nur wenig löslich ist. Beim Destillieren wurden 4,2 g einer Fraktion vom Sdp.₁₂ 88° erhalten, die nochmals mit alkoholischem Ammoniak behandelt wurden. Neben neugebildetem Diäthoxy-acetamid wurden noch 1,3 g der Fraktion vom Sdp.₁₂ 88° zurückgewonnen. Nach dem Ausbleiben der Reduktionswirkung handelt es sich bei diesem Produkt um Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester.

Bevor die Einwirkung von Natriumamid auf die Fraktion IIb studiert wurde, mußte geprüft werden, in welcher Weise Diäthoxyessigester mit Natriumamid reagiert. — 5 g Ester (1 Mol.) wurden zu 2,2 g (2 Mol.) unter Äther zu einem feinen Pulver zerriebenen Natriumamid unter Rühren zugegeben und die Umsetzung bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung fortgesetzt. Die ätherische Lösung wurde von dem nicht in Reaktion getretenen Natriumamid und ausgefallenem Natriumäthylat abdekantiert und trocknes Kohlendioxyd unter Kühlung eingeleitet. Eine Abscheidung von äthylkohlensaurem Natrium wurde hierbei nicht beobachtet. Dann wurde eine ätherische Lösung von 2 g wasserfreier Ameisensäure zugegeben, vom ausfallenden Natriumformiat abfiltriert und das Filtrat mit einer konz. Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen reines Diäthoxy-acetamid. — Es folgt aus diesem Versuch, daß Diäthoxyessigester durch überschüssiges Natriumamid nicht in

das Ester-enolat sondern in die Natriumverbindung des Diäthoxy-acetamids übergeführt wird.

1,2 g einer bereits mit wäßriger Kalilauge von der Hauptmenge des Esters befreiten Fraktion IIb wurden in Äther gelöst und zu 2 g in Äther suspendierten, fein gepulvertem Natriumamid allmählich zugegeben. Hierbei trat heftige Ammoniakentwicklung ein, die aber erst nach 15 stündigem Rühren beendet war. Dann wurde unter Kühlung Kohlendioxyd eingeleitet und filtriert. Die mit konz. Kaliumcarbonatlösung gewaschene ätherische Lösung gab nach dem Trocknen 0,9 g eines bei 75°/12 mm siedenden Destillates. Nach der Analyse handelt es sich um Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester.

4,621 mg Subst.:	9,680 mg CO ₂ ,	4,49 mg H ₂ O.
C ₁₄ H ₂₆ O ₆ (260,21)	Ber. C 57,55	H 10,47
	Gef. „ 57,13	„ 10,87

Der Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester siedet unter normalem Druck bei 170°. Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Kupferpulver auf 160° tritt keine Spaltung unter Bildung eines niedrig siedenden Destillates ein.

Fraktion IIc wurde analysiert:

5,321 mg Subst.:	11,060 mg CO ₂ ,	4,86 mg H ₂ O.
[C(OC ₂ H ₅) ₂] ₂ (204,16)	Ber. C 59,77	H 9,87
[C(OC ₂ H ₅) ₂] ₂ .CO (232,16)	„ 56,86	„ 8,68
[(C ₂ H ₅ O) ₂ C:CO] ₂ (260,16)	„ 55,36	„ 7,75
	Gef. „ 56,69	„ 8,17

(Vgl. Versuch 2, Fraktion IIc, 1).

Einwirkung von Kaliumäthylat auf Diäthoxyessigester

Zu 33,6 g Kaliumäthylat (0,4 Mol.), die aus Kaliumpulver frisch bereitet worden waren und sich in einem mit Gummistopfen und Hahn verschlossenen, evakuierten Rundkolben befanden, ließ man nach vorheriger Zugabe von Äther 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.), verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, allmählich unter Kühlung zuffießen. Nach 15 stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde der Äther abgesaugt und dann 2 Stunden auf 40° im verschlossenen Gefäß erwärmt. Völlige Lösung des Kaliumäthylats erfolgte erst bei weiterem Erwärmen auf 60°, wobei aber bereits ziemlich starke Dunkel-

färbung des Reaktionsproduktes eintrat. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden gehalten.

Um die bei der Zersetzung mit Wasser eintretende alkalische Reaktion zu vermeiden, gab man soviel Äther zu dem Reaktionsprodukt, bis völlige Lösung erfolgt war und fügte dann langsam unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 19,6 g konz. Schwefelsäure (0,2 Mol.) in Äther hinzu. Nach dem Abdampfen des Äthers unter Verwendung einer Kolonne wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: Sdp.₁₈ 45°: 3 g; vom stechenden Geruch der Ameisensäure. Durch Schütteln mit gepulvertem Kaliumcarbonat in ätherischer Lösung ließ sich diese entfernen. Der Rest bestand im wesentlichen aus Alkohol.

2. Fraktion: Sdp.₁₈ 65—68°: 3 g; entfärbte stark sodaalkalische Permanganatlösung, sowie eine Lösung von Brom in Chloroform. Zur Entfernung sauer reagierender Beimengungen wurde in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat geschüttelt und dann nochmals destilliert: Sdp.₁₈ 68—90°: 2 g; dann wurde mit Natriumamid in ätherischer Lösung behandelt, filtriert und mit einer ätherischen Lösung von wasserfreier Ameisensäure neutralisiert. Nach dem Schütteln mit gepulvertem Kaliumcarbonat und Abdampfen des Äthers ließ sich mit Petroläther eine geringe Menge eines Kaliumpermanganat stark reduzierenden Produktes extrahieren.

3. Fraktion: Sdp.₁₈ 100°: 1,0 g; reagierte stark ungesättigt und bildete mit essigsaurem Phenylhydrazin ein zum Teil krystallisierendes, gelbgefärbtes Produkt.

Im Kolben blieb eine beträchtliche Menge eines dunkelgefärbten Rückstandes.

Einwirkung von Magnesiumäthylat auf Diäthoxyessigester

35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) wurden mit 11,4 g Magnesiumäthylat (0,1 Mol.), das durch Überleiten von Alkoholdämpfen über Magnesiumpulver bei 250—280° dargestellt worden war¹⁾, zunächst unter normalem Druck 5 Stunden auf 170—180° (Badtemperatur) erhitzt, wobei ein niedrig siedendes Destillat überging, das in mehreren gekühlten Vorlagen, die

¹⁾ Terentieff, a. a. O.

letzten mit flüssiger Luft, kondensiert wurde. Mittels eines angeschlossenen Azotometers wurde festgestellt, daß keine Gasentwicklung während der Reaktion stattfand. Nachdem noch mehrere Stunden mit der Wasserstrahlluftpumpe schwach gesaugt worden war, wurde zum Schluß unter 12 mm auf 210—220° erhitzt und so der Rest der destillierbaren Substanz übergetrieben. Der im Kolben zurückbleibende Rückstand war eine feste, poröse Masse, die sich leicht pulverisieren ließ. Das Destillat wurde fraktioniert:

1. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 70—78°: 10 g. — (Bei vollständiger Umsetzung des angewandten Esters sollten 9,2 g Alkohol erhalten werden.)

2. Fraktion: Sdp.₁₆ 85—95°: 7,2 g; entfärbte sodaalkalische Permanganatlösung sehr stark. Um den vielleicht noch vorhandenen Ester zu entfernen, wurde nochmals mit 3 g Magnesiumäthylat 4 Stunden auf 170—180° erhitzt. Hierbei trat wieder Abspaltung von 1 g eines niedrig siedenden Destillates vom Sdp.₇₆₀ 78—80° ein, das Quecksilberchlorid stark reduzierte. Beim weiteren Fraktionieren wurden 2,5 g vom Sdp.₂₀ 85—95° erhalten, wovon die mittlere Fraktion vom Sdp.₂₀ 93° nach nochmaligem Destillieren analysiert wurde.

4,975 mg Subst.: 10,35 mg CO₂, 4,17 mg H₂O.

[C(OC ₂ H ₅) ₂]	Ber. C 58,78	H 9,87
(C ₂ H ₅ O) ₂ CH.COOC ₂ H ₅	„ „ 54,50	„ 9,16
	Gef. „ 56,74	„ 9,38

Es handelt sich also auch nach erneuter Behandlung mit Magnesiumäthylat um ein Gemisch von Tetraäthoxyäthylen und Diäthoxyessigester. Diese zweite Behandlung mit Magnesiumäthylat war mit einem erheblichen Verlust an destillierbaren Substanzen verbunden; mindestens die Hälfte blieb hierbei im Destillationsrückstand. Eine entsprechende Estermenge ging auch bei der ersten Behandlung mit Magnesiumäthylat verloren; aus 35,2 g Ester wurden 17,2 g Destillat erhalten, 18 g waren also in den nicht destillierbaren Rückstand übergegangen. — Dieser wurde mit Wasser versetzt, wobei er sich zum Teil löste. Beim Extrahieren des festen und des flüssigen Anteiles mit Äther ließen sich nur 0,3 g eines neutralen Produktes isolieren. Ferner wurden beim Ansäuern 3 g eines ätherlöslichen, harzartigen, nicht destillierbaren, sauren Produktes erhalten.

Einwirkung von Aluminiumäthylat auf Diäthoxyessigester

35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) wurden mit 16,2 g Aluminiumäthylat (0,1 Mol.) 6 Stunden auf 170° erhitzt. Zum Schlusse wurde die Badtemperatur bis auf 220° gesteigert und unter 12 mm abdestilliert. Das Destillat wurde fraktioniert:

1. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 65—78°: 3,4 g.
2. Fraktion: Sdp.₁₈ 85—95°: 24,9 g.

Die zweite Fraktion wurde nochmals mit 10 g Aluminiumäthylat in gleicher Weise behandelt und gab dann ein Destillat, das bei der Fraktionierung lieferte:

1. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 65—78°: 11,8 g.
2. Fraktion: Sdp.₁₈ 85—95°: 7,0 g.

Es waren also 6,1 g Verlust an destillierbaren Substanzen durch die zweite Behandlung mit Aluminiumäthylat eingetreten. Beide Fraktionen entfärbten stark sodaalkalische Permanganatlösung und die erste Fraktion reagierte auch mit Quecksilberchlorid in erheblicher Menge.

Die bei der zweifachen Behandlung mit 26,2 g Aluminiumäthylat erhaltenen Rückstände wurden in der Reibschale unter Äther pulverisiert und mit 10 g wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterblieben 3 g eines zähen, lackartigen, nicht destillierbaren Produktes.

Einwirkung von Magnesiumäthylat-bromid auf Diäthoxyessigester

59,5 g Magnesiumäthylat-bromid (0,4 Mol.) wurden dargestellt durch Zersetzung von Äthylmagnesiumbromid (aus 9,7 g Magnesium und 60 g Äthylbromid erhalten) mit 100 g Alkohol beim mehrstündigen Kochen. Der im Überschuß verwandte Alkohol wurde durch Absaugen mit der Wasserstrahl-Luftpumpe bei 150—160° Badtemperatur entfernt. Zu der so erhaltenen glasigen Masse gab man dann 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) Da beim mehrstündigen Erhitzen bis auf 190° kein Destillat überging, so wurde 5 Stunden unter 18 mm Druck bei einer Badtemperatur von 120—140° und dann noch 6 Stunden bei 160—200° erhitzt. Zum Auffangen des hierbei erhaltenen Destillates dienten zwei hintereinander geschaltete

Vorlagen, von denen man die erste mit Eis und Kochsalz, die zweite mit flüssiger Luft kühlte. Beim Fraktionieren wurden erhalten:

1. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 35—45°; 13,5 g; in Wasser unlöslich, bestand aus Äthylbromid, wie bei einer mit Äther verdünnten Probe durch die mit angeätztem Magnesium sofort eintretende Bildung von Äthylmagnesiumbromid nachgewiesen wurde (Bromreaktion mit Silbernitrat nach der Zersetzung mit Wasser).

2. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 55—78°, Hauptanteil 75—78°; 16,5 g; reduzierte stark sodaalkalische Permanganatlösung. Die Trennung der in dieser Fraktion enthaltenen ungesättigt reagierenden Verbindung vom Alkohol wurde mit Äthylmagnesiumbromid, das in Isoamyläther als Lösungsmittel dargestellt worden war, zu erreichen versucht. Nach mehrstündigem Erwärmen am Rückflußkühler wurde unter normalem Druck bis zum beginnenden Sieden des Isoamyläthers abdestilliert und das Destillat dann fraktioniert. Hierbei wurden nur 2 g an niedrig siedendem Destillat erhalten, das zur Entfernung von Äthylbromid mit angeätztem Magnesium behandelt wurde. Nach mehrmaliger Destillation gingen 1,5 g über, die ein wesentlich stärkeres Reduktionsvermögen als vor der Behandlung mit Äthylmagnesiumbromid zeigten. Mit Natrium trat Reaktion unter Gasentwicklung und Braunfärbung ein.

Einwirkung von Magnesium-äthylat-chlorid auf Diäthoxyessigester

Das Magnesium-äthylat-chlorid wurde entweder aus Äthylmagnesiumchlorid durch Umsetzung mit Alkohol oder nach H. Meerwein u. R. Schmidt¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Magnesium dargestellt. Im letzteren Falle wurden etwa 10% Chlorwasserstoff weniger angewandt, als zur Bildung von $Mg(OC_2H_5)_2Cl$ erforderlich waren, so daß das Präparat noch überschüssiges Magnesiumäthylat, aber sicher kein Magnesiumchlorid enthielt. — Das zu dem Versuch verwandte Präparat wurde aus 5 g Magnesiumspänen und 150 ccm alkoholischer Salzsäure, die 13,5 g HCl enthielt, dargestellt. Der überschüssige Alkohol wurde zunächst unter normalem

¹⁾ Vgl. Ann. 1, S. 136.

Druck, dann unter 15 mm bei 145—150° Badtemperatur abdestilliert. Das Gewicht betrug 22,5 g statt der für 0,2 Mol. (20,1 g) berechneten Menge. Das Präparat enthielt also noch 2,4 g Alkohol. Hierzu gab man 17,6 g Diäthoxyessigester (0,1 Mol.), gelöst in etwa der vierfachen Menge Äther. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde im Ölbad erhitzt, wobei im Verlaufe von 6 Stunden bei 175—180° Badtemperatur ein niedrig siedendes Destillat überging. Beim Fraktionieren wurden neben Äthylchlorid 4,5 g einer bei 78° siedenden Fraktion erhalten; höher siedende Anteile waren nur in geringer Menge vorhanden. Die Gewichtsabnahme des festen Rückstandes betrug 10,1 g; es waren also 5,6 g gasförmiger oder niedrig siedender Produkte (im wesentlichen Äthylchlorid) entstanden. — Der in der Reibschale zu einem feinen Pulver verriebene Rückstand wurde nochmals nach dem Vermischen mit 11,2 g $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ zunächst auf 180° erhitzt, wobei wieder ein Destillat überging. Dann wurde während 5 Stunden evakuiert und das Destillat mit flüssiger Luft gekühlt. Nach dem Fraktionieren wurden neben Äthylchlorid nochmals 4,7 g der Fraktion vom Sdp_{700} 78° erhalten. Die gesamte Gewichtsabnahme des Rückstandes betrug 19,8 g. Da im ganzen 9,2 g der Fraktion vom Sdp_{700} 78° erhalten wurden, so sind 10,6 g gasförmiger oder niedrig siedender Produkte entstanden.

Neben Alkohol enthielt die bei 78° siedende Fraktion einen sodaalkalische Permanganatlösung stark reduzierenden Körper, der dieser Fraktion einen charakteristischen Geruch erteilte. Um diese Verbindung zu isolieren, wurden zwei Versuche ausgeführt, wofür man die Destillate mehrerer Ansätze vereinigte.

1. Versuch. 15 g Destillat wurden in etwa 50 ccm Äther gelöst, 3 g Chinolin hinzugefügt und unter Eiskühlung allmählich Phosphorperoxyd in überschüssiger Menge eingetragen. Nach mehrstündigem Schütteln wurde die Lösung abgegossen und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Konzentrieren mittels einer hohen Kolonne wurde aus einem Kolonnenkolben fraktioniert: 1. Fraktion: Sdp_{760} 50—70°: 1,5 g; 2. Fraktion: Sdp_{760} 70—80°: 4,5 g. Diese letztere Fraktion wurde nochmals in ätherischer Lösung in Gegenwart von Chinolin mit Phosphorperoxyd behandelt. Bei der Destillation

wurden 2 g Destillat vom Sdp. 76—80° erhalten, und hiervon eine mittlere Fraktion analysiert. Aus den gefundenen Werten: 55,05% C und 12,58% H ergibt sich, daß das Präparat noch Alkohol enthielt (s. u.).

2. Versuch. Zu 34 g Destillat wurden 3 g Chinolin gegeben und 21 g geschmolzenes Lithiumbromid allmählich eingetragen, das vollständig in Lösung ging. Nach 12stündigem Stehen wurde durch die in einem mit Skala versehenen zylinderförmigen Gefäß befindliche Lösung getrockneter Wasserstoff durchgeleitet und der Gasstrom dann durch ein mit Kühltischschlange versehenes, in flüssiger Luft befindliches Gefäß geführt. Hierbei ging vornehmlich die ungesättigt reagierende Verbindung über, während die Hauptmenge des Alkohols vom Lithiumbromid zurückgehalten wurde. Um den Fortschritt der eingetretenen Trennung zu verfolgen, wurde die Destillation in bestimmten Abständen unterbrochen, und die übergegangene Flüssigkeit auf ihr Reduktionsvermögen gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung geprüft. Hierzu wurden jedesmal 0,05 g Substanz in etwa 5 ccm 10 prozent. Sodalösung eingetragen und ein paar Tropfen konz. Bariumchloridlösung zugesetzt. Beim Zuliefließenlassen von n/10-Kaliumpermanganatlösung setzte sich nun der Mangandioxydniederschlag sofort mit Bariumcarbonat zusammen ab, so daß der Eintritt der Rosafärbung bei geringem Permanganatüberschuß leicht zu erkennen war. Das Ausgangsmaterial verbrauchte 1,0 ccm n/10-Permanganatlösung. Zunächst wurde die Destillation bei einer Badtemperatur von 70° durchgeführt. Nachdem 15 g Destillat übergegangen waren, die einen durchschnittlichen Verbrauch von 2,4 ccm n/10-KMnO₄-Lösung hatten (die ersten Anteile 6,0 ccm), ging bei weiterer Destillation mit dem Alkohol keine reduzierende Substanz mehr über. Zum Destillat wurden wieder 6 g Lithiumbromid und 1,5 g Chinolin gegeben und nochmals im Wasserstoffstrom, jetzt aber bei 20° destilliert. Es wurden im Verlaufe von etwa 8 Stunden 3,5 g Destillat erhalten, die 10,3 ccm n/10-KMnO₄-Lösung auf 0,05 g Substanz verbrauchten. Nach nochmaliger Behandlung des Destillates mit 3 g Lithiumbromid und 1 g Chinolin wurden 1,7 g bei der Destillation im Wasserstoffstrom erhalten; doch wurden hier die weniger flüchtigen Anteile nicht vollständig

übergetrieben. Das Destillat hatte einen unscharfen Siedepunkt: 1. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 30—50°; 0,3 g; (wahrscheinlich Äthylchlorid und Äthyläther) gab keine Permanganatreduktion. 2. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 50—100°; 0,7 g; verbrauchte 14,0 ccm n/10-KMnO₄-Lösung auf 0,05 g Substanz. 3. Fraktion: Siedepunkt 100—125°; 0,4 g; verbrauchte 23,3 ccm n/10-KMnO₄-Lösung auf 0,05 g Substanz. Die Mittelfraktion wurde nochmals destilliert und die von 80—90° siedende Fraktion analysiert.

5,202 mg Subst.: 12,575 mg CO₂, 5,02 mg H₂O.

C(OC ₂ H ₅) ₂ , C ₈ H ₁₈ (190,11)	Ber. C 64,56	H 10,84
C(OC ₂ H ₅) ₂ , 2C ₂ H ₆ (158,14)	„ 68,29	„ 11,47
	Gef. „ 65,98	„ 10,80

Als Beimengung kommt eine sauerstoffreichere Substanz, vielleicht Di-butyläther (C 73,77, H 13,94) oder Äthyl-butyläther (C 70,51, H 13,82) in Betracht. Butylalkohol bildet sich beim Erhitzen von Magnesiumäthylat.¹⁾

Die lithiumbromidhaltige Lösung wurde unter 15 mm Druck bei allmählicher Steigerung der Badtemperatur bis auf 200° erhitzt und das Destillat fraktioniert, um vom Chinolin zu trennen. Die bis 78° siedenden Anteile wurden mit Äther verdünnt und mit überschüssigem Magnesium-äthylat-chlorid geschüttelt. Hierbei wurde die Gesamtmenge gebunden, denn die filtrierte ätherische Lösung enthielt keine höher siedenden Anteile mehr. Der bei 150° unter vermindertem Druck vom Magnesium-äthylat-chlorid abdestillierte Alkohol erwies sich bei der Prüfung mit sodaalkalischer Permanganatlösung als frei von reduzierenden Anteilen.

Gemeinsame Einwirkung von Magnesium-äthylat-chlorid und Aluminiumäthylat auf Diäthoxyessigester

31,4 g Magnesium-äthylat-chlorid (0,3 Mol.) und 32,4 g Aluminiumäthylat (0,2 Mol.) wurden gemischt und hierzu 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) gegeben. Es wurde zunächst unter normalem Druck auf 170—180° erhitzt, dann allmählich mit der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert und das Destillat in zwei Vorlagen aufgefangen, von denen die erste mit Eis und die

¹⁾ Terentiew, a. a. O.

zweite mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Badtemperatur wurde im Laufe von 6 Stunden bis auf 240° gesteigert. Es waren alsdann 29,3 g Destillat übergegangen, während die Gewichtsabnahme im Destillationskolben 32 g betrug. Der feste Rückstand wurde gepulvert und nochmals mit 20 g Aluminiumäthylat durchmischt. Nach weiterem 6 stündigem Erhitzen unter den gleichen Bedingungen wurden 10,6 g Destillat erhalten, während der Rückstand um 16 g abgenommen hatte. Beim Fraktionieren der Destillate ging bis 25° eine Fraktion über, die hauptsächlich aus Äthylchlorid bestand, von 35—78° destillierten nur 2 g, die mit der nächsten Fraktion vereinigt wurden. Erhebliche Mengen von Äthyläther können also nicht gebildet worden sein. Bei 78°/760 mm gingen im ganzen 21,6 g über, der Rest: 6,5 g siedete von 80—100°/30 mm. Da die Gesamtmenge der beim Fraktionieren erhaltenen Destillate 30,1 g betrug und die Gewichtsabnahme im Destillationskolben während der Versuche 48 g ausmachte, so sind etwa 18 g gasförmiger oder niedrig siedender Produkte, die im wesentlichen aus Äthylchlorid bestanden, gebildet worden.

Die Verarbeitung der Fraktion vom Sdp.₇₆₀ 78°, wurde in ähnlicher Weise wie bei dem vorausgehenden Versuch durchgeführt. Der Verbrauch an n/10-KMnO₄-Lösung betrug auf 0,05 g Substanz bei dem während der ersten 6 stündigen Behandlung erhaltenen Destillat 1,2 ccm, bei dem während der zweiten 6 stündigen Behandlung erhaltenen Destillat 0,8 ccm. Nach nochmaliger Destillation im Wasserstoffstrom unter Zusatz von 30 g Lithiumbromid und 4 g Diäthylanilin wurden 1,5 g Destillat erhalten (auf 0,05 g Substanz Verbrauch von 8,7 ccm n/10-KMnO₄-Lösung). Durch nochmalige Behandlung konnte das Reduktionsvermögen nicht weiter gesteigert werden. Bei der Destillation wurden erhalten: 0,6 g vom Sdp.₇₆₀ 35—69° und 0,9 g vom Sdp.₇₆₀ 69—100°. Der bei nochmaliger Destillation von 95 bis 100°/760 mm siedende Anteil wurde analysiert.

5,040 mg Subst.: 12,880 mg CO₂, 5,47 mg H₂O.

C(OH, H ₂) ₃ , 2C ₂ H ₄ (158,14)	Ber. C 68,29	H 11,47
	Gef. „ 68,51	„ 12,15

Die Fraktion vom Sdp.₃₀ 80—100° (6,5 g) wurde zu einem Gemisch von 3,5 g Magnesium-äthylat-chlorid und 4 g Aluminium-

äthylat gegeben und auf 180°, zum Schluß bis auf 230° erhitzt, wobei nachher evakuiert wurde. Es gingen 3,6 g Destillat über, wovon 2,9 g bei 78°/760 mm siedeten. Beim nochmaligen Destillieren des Rückstandes wurde ein Destillat vom Siedepunkt 120°/760 mm erhalten, das analysiert wurde:

4,790 mg Subst.: 11,270 mg CO₂, 5,14 mg H₂O.

C(OC ₂ H ₅) ₂ , C ₇ H ₁₄ (180,11)	Ber. C 64,56	H 10,84
	Gef. „ 64,17	„ 12,01

Die bei der Einwirkung von Magnesiumäthylat-chlorid auf Diäthoxy-essigester entstehenden niedrig siedenden, eigentümlich riechenden Substanzen haben außer ihrem starken Reduktionsvermögen gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung noch folgende Eigenschaften: Sie sind schwer löslich in Wasser und unempfindlich gegenüber Alkalien; durch Mineralsäuren werden sie dagegen beim Erwärmen verseift, wobei Lösung erfolgt und der Geruch verschwindet. Bei starker Säurekonzentration tritt außerdem noch Verharzung unter Dunkelfärbung ein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

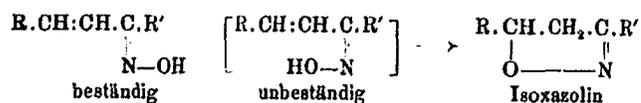
**Zur Kenntnis
der Beckmannschen Umlagerung (VII):
Über ungesättigte Ketoxime (III)**

Von K. v. Auwers und H. Brink

(Eingegangen 19. Januar 1932)

Bei einer Untersuchung¹⁾ über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Benzal-acetophenon und dessen p'-Methoxy- und p'-Äthoxyderivat hatte sich herausgestellt, daß dabei in saurer Lösung Oxime jener Ketone, in alkalischer Lösung aber statt ihrer die isomeren Isoxazoline entstehen. Die Ausdehnung dieser Arbeit auf die fünf anderen in einem Benzolkern methoxylierten Benzal-acetophenone hat zu einem ähnlichen Ergebnis geführt; nur fand man, daß in einzelnen Fällen die Bildung der Isoxazoline auch in saurer Lösung stattfinden kann.²⁾

Auf Grund jener Beobachtungen nahm man an, daß die Isoxazoline aus unbeständigen *syn*³⁾-Oximen hervorgehen, während die erhaltenen Oxime der *anti*-Reihe angehören.



Auffallend war, daß sich zwar die α - und β -Bromderivate der Oxime durch Laugen leicht in Isoxazole überführen ließen, bei den Stammoximen aber selbst bei dauerndem Kochen

¹⁾ Auwers, Ber. 62, 1320 (1929); Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. 484, 178 (1930).

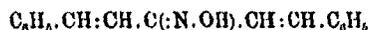
²⁾ Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

³⁾ „*syn*“ und „*anti*“ bezieht sich auf die Lage des Hydroxyls zur Äthylenbindung.

mit Alkalien der Ringschluß ausblieb. Dagegen kann er durch konz. Schwefelsäure bewirkt werden, jedoch, wie die neuen Versuche lehrten, keineswegs regelmäßig.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, haben wir das

Oxim des Dibenzal-acetons,



etwas näher untersucht, da bei diesem Körper die Möglichkeit, daß *anti*-Lage des Hydroxyls es nicht zum Ringschluß kommen läßt, wegfällt.

Gegen Laugen erwies sich diese Verbindung, die zuerst von Minunni¹⁾ dargestellt worden ist, vollständig widerstandsfähig, denn sie konnte einen Tag lang mit verdünnter oder konz. Natronlauge gekocht werden, ohne sich zu verändern.

Man könnte dies darauf zurückführen, daß wegen der Symmetrie des Moleküls das Hydroxyl weder nach der einen noch der anderen Seite abgelenkt wird und darum nicht in Beziehung zu einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffpaare treten könne. Mit diesem Erklärungsversuch steht jedoch das Verhalten des Oxims gegen konz. Schwefelsäure nicht im Einklang. Schon Minunni stellte fest, daß diese Säure bereits in der Kälte das Oxim in eine isomere Substanz vom Schmelzpunkt 110—111° verwandelt, und vermutete in ihr ein Isoxazolin. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht, daß der Körper, wie wir fanden, weder von kochenden Säuren noch Laugen angegriffen wird und Fehlingsche Lösung nicht reduziert.

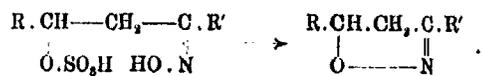
Um einen strengen Beweis für die Natur der Verbindung zu erbringen, versuchte man sie zur 5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure zu oxydieren. Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat entstand nur Benzoesäure, dagegen gewann man bei der Einwirkung von Chromsäure neben jener Säure auch das erwartete Isoxazolderivat. Die Säure schmolz bei der in der Literatur²⁾ angegebenen Temperatur von 162°; ihre Identität wurde überdies durch Mischprobe mit einem nach Angeli dargestellten Präparat erwiesen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 27, II, 268 (1897); 29, II, 394 (1899).

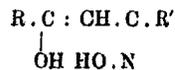
²⁾ Angeli, Gazz. chim. ital. 22, II, 23 (1892).

Der Körper vom Schmp. 110—111°, dessen Struktur Angeli seinerzeit nicht eindeutig bestimmen konnte, ist danach das 3- $[\beta$ -Phenyl-vinyl]-5-phenyl-isoxazolin. Er ist isomer mit dem von Ciusa und Terni¹⁾ dargestellten 3-Phenyl-5-styryl-isoxazolin vom Schmp. 124°. Von den zugehörigen Isoxazolen war das 3-Phenyl-5-styryl-derivat ebenfalls durch die genannten italienischen Forscher gewonnen worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 138°. Auch Ryan und Dumba²⁾ haben, wie Terni³⁾ feststellte, diesen Körper, nicht das Isomere, in Händen gehabt. Das 3-Styryl-5-phenyl-isoxazol wurde von uns aus dem Dibromid $C_6H_5.CH:CH.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ durch Einwirkung von Hydroxylamin und Natronlauge erhalten. Es schmilzt bei 144—146°.

Der Unterschied in dem Verhalten des Dibenzal-acetonoxims und anderer ungesättigter Ketoxime gegen Laugen und konz. Schwefelsäure wird vermutlich darauf beruhen, daß die Säure sich im Gegensatz zur Lauge an die Äthylenbindung anzulagern vermag und dann aus dem Zwischenprodukt wieder abgespalten wird:



Diese Art des Ringschlusses wird wesentlich leichter erfolgen als eine solche, zu der direkte Vereinigung des Hydroxyls mit der ungesättigten Kette erforderlich ist; man braucht nur an die glatte Bildung von Isoxazolen aus den sehr unbeständigen oder gar nicht isolierbaren Monoximen der 1,3-Diketone,



zu denken.

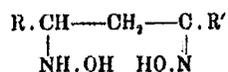
Auch die Tatsache, daß zwar die fertigen Oxime der ungesättigten Ketone durch Laugen nicht in Isoxazoline verwandelt werden, diese Körper dagegen entstehen, wenn man auf die Ketone Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken läßt,

¹⁾ Gazz. chim. ital. 42, 1, 442 (1912).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 2039.

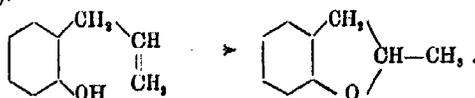
³⁾ Gazz. chim. ital. 49, I, 171 (1919).

beruht möglicherweise darauf, daß in letzterem Fall zunächst Anlagerungsprodukte vom Schema

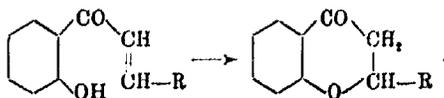


entstehen, die dann unter Verlust von Hydroxylamin in Isoxazoline übergehen. Die fertigen Oxime scheinen dagegen nach den bisherigen Beobachtungen zur Bildung derartiger Additionsprodukte nicht befähigt zu sein, und bleiben daher unverändert. Diese Verhältnisse müssen jedoch noch genauer untersucht werden, da die Umsetzung von ungesättigten Ketonen mit Hydroxylamin in sehr komplizierter Weise verlaufen kann.¹⁾

Besonders sei noch darauf hingewiesen, daß derartige Ringschlüsse in manchen Fällen durch so geringe Mengen gewisser Stoffe hervorgerufen werden können, daß bei ihnen Anlagerungsreaktionen irgendwelcher Art kaum in Frage kommen, sondern es sich wahrscheinlich um katalytische Wirkungen handelt. So sind z. B. o-Allylphenole gegen Laugen beständig, werden aber durch saure Katalysatoren in Cumarane verwandelt²⁾:



Umgekehrt genügt eine Spur Alkali, damit sich das Oxim des Phenylpropionaldehyds zum Phenyl-isoxazol isomerisiert, und ebenso gehen manche, den Allylphenolen analog gebaute, ungesättigte Ketone unter dem Einfluß kleiner Mengen von Laugen in Chromanone über³⁾:



Jedoch findet diese Umlagerung nicht regelmäßig statt.⁴⁾

¹⁾ Fleck, Inaug.-Diss. Leipzig, 1903; vgl. auch Blatt, Am. Soc. 53, 1133 (1931); Blatt u. Stone jr., Am. Soc. 53, 4134 (1931).

²⁾ Claisen u. Eiseleb, Ann. chem. 401, 26 (1913).

³⁾ Auwers, Ann. Chem. 421, 16 (1920).

⁴⁾ Simouis u. Danischewski, Ber. 59, 2914 (1926); vgl. dazu Auwers u. Risse, Ber. 64, 2216 (1931).

Auch in anderen Fällen kann die Neigung zum Ringschluß bei Gliedern der gleichen Körpergruppe je nach ihrer Zusammensetzung verschieden sein; z. B. findet der Übergang



statt, wenn R ein Alkyl ist, unterbleibt aber bei R = Phenyl.¹⁾

Praktisch ergibt sich aus diesen Darlegungen der Schluß, daß die nach den bisherigen Versuchen anscheinend bestehende Unmöglichkeit, ein Oxim von der Form $R:CH:CH:C'(N.OH).R'$ durch Alkali in ein Isoxazolin zu verwandeln, kein Argument gegen die Annahme einer *syn*-Konfiguration bildet.

Im Anschluß an die Untersuchung des Dibenzal-aceton-oxims beschäftigten wir uns mit den Oximen des einfachen

Benzal-acetons und seiner α -Halogen-derivate

In saurer wie in alkalischer Lösung entsteht aus dem Stammketon das bereits bekannte Oxim vom Schmp. 116°. Arbeitet man nach dem zweiten Verfahren, so ist bereits das Rohprodukt recht rein; im anderen Falle muß es mehrfach umkrystallisiert werden, jedoch ließ sich die gleichzeitige Bildung eines Isomeren nicht nachweisen. Gegen kochende Laugen ist das Oxim ebenso beständig wie die Oxime vom Typus des Benzal-acetophenon-oxims. Dagegen läßt es sich durch Chlorwasserstoff in ein Isomeres umwandeln, das jedoch noch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte. Einiges über Darstellung und Eigenschaften dieses Oxims ist aus dem experimentellen Teil zu ersehen; die nähere Untersuchung dieser Verbindung ist im Gange. Charakteristisch für das neue Oxim ist seine große Empfindlichkeit gegen Alkalien, durch die es in das bekannte Isomere zurückverwandelt wird.

Das Benzoylderivat des alten Oxims schmilzt bei 145° bis 147°; der Schmelzpunkt vom neuen Benzoat wurde bei 94–96° gefunden, doch muß dieser Befund noch nachgeprüft werden. Es ist in Petroläther erheblich löslicher als das alte.

¹⁾ Auwers, Ber. 47, 3297 (1914); 53, 2276 (1920).

Da die salzsauren Salze mancher Oxime bei höherer Temperatur in die raumisomeren Formen übergehen, versuchte man, das Salz des bekannten Oxims in dieser Weise umzulagern, jedoch ohne Erfolg, denn die Substanz blieb entweder unverändert oder verkohlte. Ebenso waren Versuche, das Benzal-acetophenon-oxim in Äther, Alkohol, Eisessig oder Benzol durch Chlorwasserstoff in das Salz eines Isomeren überzuführen, vergeblich.

Die Beckmannsche Umlagerung des alten Oxims führte zum Acetyl- β -amino-styrol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot NH \cdot COCH_3$, das bei $105-106^\circ$ schmilzt. Als man das nicht ganz reine isomere Oxim mit Phosphorpentachlorid behandelte, erhielt man ein Rohprodukt, das bei der Verseifung durch Schwefelsäure Zimtsäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin lieferte, also ein Gemisch von der eben genannten Verbindung mit Zimtsäure-methylamid war.

Über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die beiden Oxime wird später berichtet werden.

Läßt man auf Benzal- α -chlor-aceton Hydroxylamin in saurer Lösung einwirken, so erhält man ein bereits von C. Goldschmidt¹⁾ — auf anderem Wege — dargestelltes Oxim vom Schmp. $132-133^\circ$. Man kann diesen Körper stunden- und tagelang in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat kochen, ohne daß er wesentlich angegriffen wird. Auch gegen Laugen ist er verhältnismäßig widerstandsfähig, denn er entsteht neben 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (Schmp. 68°) aus Benzal-aceton-dichlorid und Hydroxylamin in alkalischer Lösung, selbst wenn man einen ziemlichen Überschuß von Lauge anwendet. Bei stärkerer Einwirkung von Alkali geht jedoch das Oxim glatt in das Isoxazol über.

Bei der Beckmannschen Umlagerung bildet sich zunächst eine chlorhaltige ölige Substanz, die beim Stehen an der Luft Salzsäure entwickelt und dabei in einen festen Körper übergeht, der in reinem Zustand bei $129-130^\circ$ schmilzt. Aus den Spaltprodukten, die bei seiner Verseifung auftraten, ging hervor, daß er das Phenylacetyl-acetyl-amin war. Der Weg zu diesem Produkt wird durch die Formeln

¹⁾ Ber. 26, 1532 (1895).

das Acetonderivat bei gleicher Behandlung in anderer Weise reagiert.¹⁾ Vorausgesetzt wird dabei, daß die Anlagerung von Brom nicht mit einer Konfigurationsänderung verbunden ist.

Gegen die Formeln der halogenhaltigen Oxime spricht, daß diese Substanzen bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali mehr oder weniger leicht in Isoxazole übergehen. Hierbei müßte man also einen Übergang des Hydroxyls von der *anti*- in die *syn*-Lage annehmen.

Eine Entscheidung ist somit zur Zeit noch nicht möglich.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit sollen u. a. auch die Oxime von Benzal-acetonen mit Kernsubstituenten untersucht werden, da bei ihnen, ähnlich wie bei den entsprechenden Acetophenon-derivaten, charakteristische Unterschiede in der Fähigkeit zur Isoxazolinbildung zu bestehen scheinen. So liefert beispielsweise nach einer soeben erschienenen Mitteilung von Rupe, Collin und Schmiderer²⁾ das *p*-Dimethylamino-derivat des Benzal-acetons in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin leicht ein Isoxazolin, während aus dem Stammketon unter den gleichen Bedingungen ein beständiges Oxim entsteht.

Für die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gewährte Unterstützung sagen wir ergebenst Dank.

Experimenteller Teil

1. Derivate des Dibenzal-acetons³⁾

Das nach der Vorschrift von Minunni (a. a. O.) dargestellte Oxim schmolz, wie angegeben, bei 142—144°, sein Benzoat bei 109—112°, während Minunni den scharfen Schmp. 111,5—112° fand. Als das Oxim einmal mit 2*n*-Natronlauge, das andere Mal mit 20 prozent. Lauge 1 Tag lang gekocht wurde, blieb es unverändert.

Die Beckmannsche Umlagerung, zu der man, wie in allen anderen Fällen, Phosphorpentachlorid benutzte, lieferte

¹⁾ Die Untersuchung dieser Umsetzung ist noch nicht abgeschlossen.

²⁾ Helv. 14, 1940 (1931).

³⁾ Für die Darstellung dieses Ketons fanden wir am besten das von Straus u. Caspari [Ber. 40, 2698, Ann. 4 (1907)] angegebene Verfahren.

eine Verbindung, die aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 213° krystallisierte. Leicht löslich in Benzol und Aceton, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzin.

0,1032 g Subst.: 5,25 ccm N (15° , 743 mm).

$C_{17}H_{16}ON$ Ber. N 5,6 Gef. N 5,7

Beim Kochen der Substanz mit 25 Prozent Schwefelsäure entstanden Zimtsäure und Ammoniak. Daneben machte sich Phenyl-acetaldehyd durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar, doch gelang es nicht, den Aldehyd als p-Nitrophenylhydrazon nachzuweisen. Aus der Natur der Spaltprodukte geht hervor, daß das Umlagerungsprodukt das Styrylamid der Zimtsäure war.

Um das aus dem Oxim in kalter konz. Schwefelsäure entstehende 5-Phenyl-3- $[\beta$ -phenyl-vinyl]-isoxazolin vom Schmp. 110 — 111° in die 5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure überzuführen, ließ man zu einer essigsauren Lösung des Stoffes bei Wasserbadtemperatur so lange ein Chromsäure-Eisessig-Gemisch zutropfen, bis die rote Farbe bestehen blieb, destillierte darauf die Essigsäure ab, gab in Wasser und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Beim Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit 2n-Sodalösung schied sich eine geringe Menge eines schwer löslichen Natriumsalzes ab; aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern Benzoesäure aus. Beim Verreiben jenes Salzes mit Mineralsäure erhielt man eine Säure, die roh bei 154 — 156° schmolz. Um sie von einem Rest beigemengter Benzoesäure zu befreien, erwärmte man sie längere Zeit auf dem Wasserbad, wobei die Benzoesäure sich allmählich verflüchtigte, und der Schmelzpunkt bis auf 162° — unscharf — stieg. Eine Mischung mit einem Präparat reiner 5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure, das man nach Angeli¹⁾ aus Benzoyl-brenztraubensäureester durch Einwirkung von Hydroxylamin und Verseifung des entstandenen Esters gewonnen hatte, schmolz gleichfalls bei 162° .

Versuche, das Isoxazolin durch vorsichtige Oxydation in das entsprechende Isoxazol zu verwandeln, hatten keinen Erfolg. Um diesen Körper auf anderem Wege zu erhalten,

¹⁾ Ber. 23, 2159 (1890).

schlammte man Dibenzal-aceton-dibromid¹⁾ (5 g) in Alkohol auf und fügte dann eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1,75 g = 2 Mol.-Gew.) und Ätzkali (4,25 g = 6 Mol.-Gew.) in wenig Wasser hinzu. Unter Braunfärbung und starker Erwärmung der Flüssigkeit ging das Dibromid in Lösung; die bald sich ausscheidenden Krystalle wurden nach einigen Stunden abfiltriert. Beim Verreiben mit Wasser blieb ein halogenfreier, alkalilunlöslicher Körper zurück, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin konstant bei 144° schmolz. Die Ausbeute war gut.

Dieselbe Verbindung gewann man, wenn man das Dibromid zunächst durch Kochen mit Natriumacetat in das α -Bromdibenzal-aceton²⁾ — Schmp. 66° — überführte und auf dieses Hydroxylamin und Alkali in gleicher Weise einwirken ließ.

Nach Analogien darf der Körper als das 3-Styryl-5-phenyl-isoxazol betrachtet werden. Weiße Nadeln aus Alkohol oder Schwerbenzin. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1239 g Subst.: 0,3752 g CO₂, 0,0596 g H₂O. — 0,1088 g Subst.: 5,7 ccm N (18°, 742 mm).

C ₁₇ H ₁₃ ON	Ber. C 82,5	H 5,3	N 5,7
	Gef. „ 82,6	„ 5,4	„ 5,9

Groebel¹⁾ erhielt aus dem Dibromid des Dibenzal-acetons und alkoholischer Kalilauge einen von ihm nicht scharf charakterisierten Körper, den er als das Diketon C₆H₅.CO.CH₂.CO.CH:CH.C₆H₅ ansah, und aus diesem durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin weiter eine Verbindung vom Schmelzpunkt 126—127°, die nach ihm möglicherweise das isomere 3-Phenyl-5-styryl-isoxazol war. Ob diese Ansicht zutrifft, ist noch nachzuprüfen.

2. Derivate des Benzal-acetons

Kocht man Benzal-aceton in einer mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzten absolut-alkoholischen Lösung einige Stunden mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, so entsteht

¹⁾ Groebel, Ber. 36, 1498 (1903).

²⁾ Hellthaler, Ann. Chem. 406, 158 (1914).

das bekannte, bei 116° schmelzende Oxim des Ketons, doch wird dieser Schmelzpunkt meist erst nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erreicht. Führt man dagegen die Oximierung in alkalischer Lösung durch, so pflügt das Rohprodukt schon nahezu rein zu sein.

Nach der Auffindung des isomeren Oxims prüfte man genauer, ob etwa in saurer Lösung beide Oxime nebeneinander entständen. Man benzoilierte zu diesem Zweck das Rohprodukt und zog die entstandene Substanz mehrfach mit heißem Petroläther aus. Ungelöst blieb das in diesem Mittel schwer lösliche Benzoat des alten Oxims; aus dem geringen Rückstand, der beim Eindunsten des Filtrates hinterblieb, ließ sich kein einheitlicher Körper gewinnen. Ein isomeres Oxim kann also, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordnetem Maß entstanden sein.

Das Benzoyl-derivat des gewöhnlichen Benzal-acetons schmilzt bei 145—147°, krystallisiert in feinen Nadelchen und ist in Methyl- und Äthyl-alkohol ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich.

0,1021 g Subst.: 4,9 ccm N (19°, 760 mm).¹⁾

$C_{17}H_{16}O_2N$ Ber. N 5,8 Gef. N 5,5

Bei der Verseifung entstand reines Oxim vom Schmelzpunkt 116°. Kochte man dieses mit 8- oder 20prozent. Natronlauge einen Tag lang, so gewann man es unverändert zurück.

Bei der Beckmannschen Umlagerung des Oxims erhielt man als Rohprodukt eine zähe, bräunliche Masse, die man auf Ton abpreßte und mit Benzol wusch. Es blieb eine weiße Substanz zurück, die aus Benzol in feinen, weißen Blättchen krystallisierte und bei 105—106° schmolz. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthyl-alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0,1548 g Subst.: 0,4178 g CO_2 , 0,1004 g H_2O . — 0,1076 g Subst.: 0,2920 g CO_2 . — 0,0578 g Subst.: 4,4 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{10}H_{11}ON$ Ber. C 74,5 H 6,9 N 8,7
Gef. „ 73,8, 74,0 „ 7,2 „ 8,7

¹⁾ Analyse von Herrn Dr. H. Müller.

Seiner Entstehung und Zusammensetzung nach konnte der Körper Zimtsäure-methylamid oder Acetyl-styryl-amin, $C_6H_5.CH:CH.NH.CO.CH_3$, sein. Erstere Verbindung schmilzt bei 115° ; der Schmelzpunkt eines Gemisches von ihr und der fraglichen Substanz lag weit unter 100° . So mußte das Umlagerungsprodukt das Styrylamin-derivat sein.

Um dies zu beweisen, wiederholte man den Umlagerungsversuch und kochte das Rohprodukt einige Stunden mit 25 Prozent Schwefelsäure. Wider Erwarten blieb dabei ein Teil der Substanz unverseift, denn als man Wasserdampf durch die Flüssigkeit leitete, ging ein Öl über, das bald zu weißen Blättchen vom Schmp. $104\text{--}106^\circ$ erstarrte. Da das Filtrat stark nach Phenylacetaldehyd roch, schüttelte man es nach dem Neutralisieren mit Äther aus, doch ließ sich der Aldehyd nicht in Substanz nachweisen. Die wäßrige Lösung wurde zur Trockne verdampft. Durch Verreiben mit Kaliumbisulfat und durch die Kakodylprobe wurde in ihr Essigsäure festgestellt. Nach Beendigung der Wasserdampfdestillation machte man den Kolbenrückstand alkalisch und behandelte abermals mit Wasserdampf, neutralisierte das Destillat mit Salzsäure und dampfte ein. Beim Auskochen der Salzmasse mit absolutem Alkohol blieb Salmiak zurück, wie mit Platinchlorid und durch die Geruchprobe auf Ammoniak erwiesen wurde. Das Filtrat hinterließ einen Rückstand, den man zur Identifizierung mit p-Nitrobenzoylchlorid im Ölbad auf $180\text{--}190^\circ$ erhitze. Das entstandene Produkt war wegen seines Schmelzpunktes, der bei $144\text{--}146^\circ$ lag, und seiner sonstigen Eigenschaften sicher nicht das Methylamid der p-Nitrobenzoesäure. Ob in ihm das p-Nitrobenzoylderivat des β -Styrylamins vorlag, konnte nicht festgestellt werden, da die Substanzmenge nicht zu einer Analyse reichte, und ein Versuch zur Synthese eines Vergleichspräparates mißglückte. An indifferenten Spaltungsprodukten erhielt man eine winzige Menge eines Öls, das nach Phenylacetaldehyd roch; es gelang auch ein p-Nitrophenylhydrazon der Substanz zu gewinnen, doch reichte die Menge nicht aus, um das Präparat durch mehrfaches Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt zu bringen.

Wenn auch die Ergebnisse der Verseifung kaum einen Zweifel an der Natur des Umlagerungsproduktes ließen, schien

dennoch ein weiterer Beweis für sie durch eine Synthese erwünscht. Nach einigen Vorversuchen ließ man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von β -Acetoxy-styrol, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot O \cdot COCH_3$, und Acetamid 3 Stunden unter Rückfluß sieden und fraktionierte dann das entstandene bräunliche, zähe Öl im Vakuum. Nach einem geringen Vorlauf, der aus Essigsäure bestand, ging unter 15 mm Druck bei $200-205^\circ$ ein farbloses Öl über, das bald erstarrte. Man nahm die Substanz zunächst in Benzol auf, spritzte mit Petroläther aus und kristallisierte schließlich aus Benzol um. So erhielt man weiße Blättchen, die für sich und gemischt mit dem durch Umlagerung gewonnenen Präparat bei $104-105^\circ$ schmolzen.

Noch einfacher läßt sich, wie wir später fanden, das Acetyl- β -styryl-amin darstellen, wenn man in gleicher Weise Phenylacetaldehyd und Acetamid aufeinander einwirken läßt. Bei der Rektifikation des Reaktionsproduktes unter 15 mm Druck fing man eine Fraktion von $195-200^\circ$ auf und eine zweite von $200-205^\circ$. Diese erstarrte bald und erwies sich nach dem Umkrystallisieren als der bekannte Körper vom Schmelzpunkt $105-106^\circ$. Aus der ersten ließ sich durch starkes Abkühlen noch eine geringe Menge derselben Substanz gewinnen; das übrige war ein stickstoffreies Öl.

Durch konz. Schwefelsäure wurde bei Vorversuchen mit kleinen Mengen das Benzal-aceton-oxim bei Zimmertemperatur nicht wesentlich verändert, bei Wasserbadwärme in Hydroxylamin und Keton gespalten. Nach Versuchen in größerem Maßstab, die noch im Gang sind, scheinen jedoch kleine Mengen eines Isoxazolins gebildet zu werden.

Löst man Benzal-aceton-oxim in Äther, Eisessig oder Benzol und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich ein salzsaures Salz aus, das bei $140-145^\circ$ schmilzt und beim Verreiben mit Sodalösung das ursprüngliche Oxim zurückliefert. Als man aber eine alkoholische Lösung des Oxims mit Chlorwasserstoff sättigte, ging das anfangs ausgefallene Salz wieder in Lösung.¹⁾ Man ließ 24 Stunden unter Verschuß stehen, dunstete dann im Vakuum ein

¹⁾ Arbeitet man in verdünnterer Lösung, so findet keine Ausscheidung statt.

und erhielt auf diese Weise ein Salz, das bei 157—160° schmolz. Beim Verreiben mit Sodalösung entstand ein Oxim, das unscharf zwischen 78° und 95° schmolz. Nochmalige Behandlung mit Salzsäure in Alkohol änderte nichts. Man benzoylierte darauf die Substanz, zog im Soxhlet-Apparat aus dem Reaktionsprodukt mit Petroläther den leichter löslichen Bestandteil aus, dunstete ein und krystallisierte den Rückstand aus dem gleichen Mittel um. Das Benzoylderivat schied sich in feinen, weißen Nadeln aus und schmolz bei 94—96° nicht ganz klar zusammen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwerer in Benzin und Petroläther.

0,0672 g Subst.: 3,1 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N$ Ber. N 5,8 Gef. N 5,2

Verrieb man derartige Produkte mit verdünnter Natronlauge, so erhielt man Präparate des neuen Benzal-acetonoxims, die unscharf schmolzen, beispielsweise bei 75—88° oder 98—102°, also wechselnde Mengen des bekannten Oxims enthielten. Weiße Blättchen aus verdünntem Alkohol; im allgemeinen leicht löslich, mäßig in Benzin, schwer in Petroläther. Die Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt.

0,1334 g Subst.: 10,3 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{16}H_{11}ON$ Ber. N 8,7 Gef. N 8,7

Bei der Beckmannschen Umlagerung lieferten derartige Gemische Produkte, bei deren Spaltung durch kochende Schwefelsäure, Zimtsäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, während sich das Auftreten von Phenylacetaldehyd wieder nur durch den Geruch kundgab.

Als das salzsaure Salz des alten Oxims im Chlorwasserstoffstrom längere Zeit auf 120—125° erhitzt wurde, verkohlte es plötzlich. Man erwärmte darauf bei einem zweiten Versuch nur auf 115—118° und stellte von Stunde zu Stunde durch Verreiben mit Sodalösung fest, ob eine Umlagerung eingetreten sei. Doch selbst nach 12 stündigem Erhitzen erhielt man noch das ursprüngliche Oxim zurück.

3. Derivate des Benzal- α -chlor-acetons

Als das nach C. Goldschmidt¹⁾ dargestellte Benzal-aceton-dichlorid vom Schmp. 98° in saurer Lösung mit Hydroxylamin behandelt wurde, bildete sich eine zähe Schmiere, aus der kein einheitlicher Körper herausgearbeitet werden konnte.

5 g Dichlorid schlämmte man in Alkohol auf und fügte 2 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 6 Mol.-Gew. Ätznatron — beide in wenig Wasser gelöst — hinzu. Unter Erwärmung und Braunfärbung löste sich das Dichlorid auf; dann begann bald die Abscheidung von Kochsalz. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit saugte man ab, ließ den größten Teil des Alkohols im Vakuum bei Zimmertemperatur verdampfen und versetzte mit Wasser. Es fielen feine, weiße Blättchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 64° schmolzen und mit einem Präparat von 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol, das aus Benzoylacetone hergestellt worden war, keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Das Filtrat vom Isoxazol ließ beim Ansäuern feine, lange, weiße Nadeln ausfallen, die man erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzin umkrystallisierte. Der Körper, das Benzal- α -chlor-aceton-oxim, schmolz, in Übereinstimmung mit Goldschmidts Angabe, bei 132—133°.

Bei einem zweiten Versuch wandte man nur 1½ Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin an und bemaß die Menge der Natronlauge so, daß nach Neutralisation der aus dem Salz und dem Keton abzusplittenden Säure noch 1/10 Mol.-Gew. übrig bleiben mußte. Da am nächsten Tag die Umsetzung noch nicht vollendet war, gab man noch ½ Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Ätznatron zu. Später goß man in viel Wasser und schüttelte so lange mit 2n-Natronlauge, bis von dem ausgeschiedenen Öl nichts mehr in Lösung ging. Zurückblieb nur eine geringe Menge des genannten Isoxazols, aus dem Filtrat wurde in guter Ausbeute das einfach gechlorte Oxim gewonnen.

Zur Darstellung des Benzal- α -chlor-acetons schlämmte man das Dichlorid in Alkohol auf, gab die 2½-fach molekulare

¹⁾ Ber. 29, 1532 (1895).

Menge wasserfreies Natriumacetat hinzu, kochte 2 Stunden unter Rückfluß, destillierte den Alkohol ab, gab in Wasser und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Bei der Rektifikation ging das Keton als schwach gelb gefärbtes Öl bei 140° unter 11 mm Druck über.

0,1000 g Subst.: 0,1640 g AgCl.

$C_{10}H_9OCl$ Ber. Cl 19,6 Gef. Cl 20,0

$d_4^{17,7} = 1,1893$, — $n_D = 1,59720$, $n_{H_2O} = 1,60065$, $n_D = 1,68254$ bei 17,7°.

	M_a	M_D	$M_D - M_a$
Ber. für $C_{10}H_9O''Cl^{1/4}$ (180,53)	48,83	49,19	1,17
Gef.	51,78	52,40	2,46
EM	+2,90	+3,21	+1,29
EΣ	+1,60	+1,78	+110 %

Die entsprechenden Werte für die Stammsubstanz sind:

EΣ	+2,62	+2,51	+118 % ¹⁾
----	-------	-------	----------------------

Man steht auch hier wieder vor der oft beobachteten Erscheinung, daß ein Chloratom als störender Substituent die Exaltation des Brechungsvermögens kräftig herabsetzt, die des Zerstreuungsvermögens aber kaum verändert.

Als man das gechlorte Keton in der gleichen Weise wie das Benzal-aceton mit salzsaurem Hydroxylamin behandelte, entstand in guter Ausbeute ein völlig in 2n-Natronlauge lösliches Produkt, das sich als das bekannte Oxim vom Schmp. 133° erwies.

Versuche, bei denen das Oxim in absolutem Alkohol mit Natriumacetat gekocht wurde, lieferten es ganz — nach 1 Tag — oder fast — nach $1\frac{1}{2}$ Tagen — unverändert zurück. Im zweiten Fall waren 0,6% des Chlors herausgenommen worden. Das zugehörige Keton verlor bei gleicher Behandlung in $1\frac{1}{2}$ Tagen 3,1% seines Chlors.

Die Beckmannsche Umlagerung führte zu einem zähen, gelben Öl, das ständig Salzsäure abspaltete. Nach längerem Stehen an der Luft hörte die Gasentwicklung auf, und die Substanz war fest geworden. Man verrieb sie vorsichtig mit eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte sie zweimal aus Benzin vom Sdp. 120° um. Feine, weiße, verfilzte Nadeln vom

¹⁾ Ber. 45, 2766 (1912).

Schmp. 129—130°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther.

0,1424 g Subst.: 0,8544 g CO₂, 0,0816 g H₂O. — 0,1194 g Subst.: 8,4 com N (17°, 746 mm).

C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N	Ber. C 67,8	H 6,3	N 7,9
	Gef. „ 67,8	„ 6,4	„ 8,0

Verrieb man den Körper mit alkoholischer Natronlauge, so trat bereits in der Kälte der Geruch nach Ammoniak auf. Außerdem wurden als Endprodukte der Verseifung, die wie beim entsprechenden Bromderivat (vgl. unten) durchgeführt wurde, Essigsäure — durch die Kakodylprobe — und Phenyllessigsäure — in Substanz — nachgewiesen. Demnach war die Verbindung (129—130°) das Phenylacetyl-acetylamin.

Von konz. Schwefelsäure wurde das Oxim in der Kälte nicht angegriffen. Erwärmte man die Lösung auf dem Wasserbad, so entwickelte sich ein wenig Chlorwasserstoff, doch wurde nach einem Tage fast die ganze Menge des Oxims zurückgewonnen.

4. Derivate des Benzal- α -brom-acetons

Zu einer Lösung von Benzal-aceton in Schwefelkohlenstoff gab man unter Eiskühlung die berechnete Menge Brom im gleichen Mittel und ließ dann verdunsten. Das Dibromid¹⁾ — Schmp. 124—125° — blieb fast rein zurück und wurde daher gleich durch Kochen in Alkohol mit Natriumacetat in das Benzal- α -brom-aceton verwandelt. Der Körper ist bereits von Ruhemann und Watson²⁾ aus dem Dibromid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt, jedoch nicht rein erhalten worden. Auch fassen ihn die Autoren irrtümlich als β -Bromderivat auf.³⁾ Das reine Keton ist ein gelbliches Öl, das unter 11 mm Druck bei 152° siedet. Ruhemann und Watson fanden damit übereinstimmend Sdp.₁₀ 150—151°.

¹⁾ Claisen u. Claparède, Ber. 14, 2462 (1881).

²⁾ Soc. 85, 464 (1904).

³⁾ Als solches ist die Verbindung auch im Beilstein, 4. Aufl., 7, 367 verzeichnet.

0,1383 g Subst.: 0,1154 g AgBr.

 $C_{10}H_9OBr$ Ber. Br 35,5 Gef. Br 35,5 $d_4^{20} = 1,4482$. — $n_D^{20} = 1,61991$, $n_{D16} = 1,62983$, $n_D^{20} = 1,65686$,
 $n_D^{18} = 1,68501$ bei $18,6^\circ$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_9O^+Br^-$ (224,99)	51,58	51,96	1,26	2,02
Gef.	54,76	55,46	2,58	4,49
EM	+3,18	+3,50	+1,32	+2,47
EΣ	+1,41	+1,56	+105%	+122%

Die Überschüsse in der Refraktion sind erwartungsgemäß durch das Bromatom etwas stärker vermindert als durch Chlor; die Dispersion ist wiederum nur wenig geändert.

Die Oximierung des Ketons in saurer Lösung wurde in üblicher Weise durchgeführt. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schieden sich im Laufe von 12 Stunden reichlich Krystalle aus, die man nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen zweimal aus Benzin vom Sdp. $70-80^\circ$ umkrystallisierte. Das Benzal- α -brom-aceton-oxim bildet derbe, weiße Nadeln und schmilzt bei $130-131^\circ$, also ungefähr bei derselben Temperatur wie das Chlorderivat. Bei Gemischen beider Substanzen beobachtet man keine Schmelzpunktniedrigung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin, unlöslich in Petroläther.

0,1262 g Subst.: 6,7 ccm N (16° , 761 mm). $C_{10}H_9ONBr$ Ber. N 5,8 Gef. N 6,2

Das Rohprodukt der Beckmannschen Umlagerung war ein bromhaltiges, zähes, gelbes Öl, das ziemlich rasch Bromwasserstoff abspaltete und dabei fest wurde. Man konnte aus dem Produkt etwas Phenylacetyl-acetylamin in nicht ganz reinem Zustand isolieren.

Zur Verseifung kochte man die Hauptmenge 1 Stunde mit 25prozent. Schwefelsäure, leitete dann Wasserdampf durch das Gemisch, bis keine Säure mehr überging, neutralisierte das Destillat mit Natronlauge und verdampfte zur Trockne. Durch Verreiben mit Kaliumbisulfat sowie durch die Kakodylprobe wurde Essigsäure nachgewiesen. Man versetzte darauf das Salzmisch mit überschüssiger Mineralsäure und zog mit Äther aus. Der Rückstand nach dem Verdunsten

des Äthers erwies sich durch seinen Schmelzpunkt — 75° — und die Mischprobe als Phenyllessigsäure. Darauf machte man den Kolbeninhalt alkalisch, behandelte wiederum mit Wasserdampf und fug das Destillat in Salzsäure auf. Nach dem Eindampfen des Destillates blieb ein Salz zurück, das mit Chlorplatinwasserstoffsäure die charakteristischen gelben Oktaeder ihres Ammoniumsalzes lieferte. Die Isonitriprobe mit dem Rückstand fiel negativ aus. Durch Verreiben mit eiskaltem Methylalkohol ließ sich eine geringe Menge einer halogenfreien, stickstoffhaltigen Substanz ausziehen, die unscharf bei 110° schmolz und sich bei der Gesamtanalyse als nicht ganz reines Phenylacetyl-acetyl-amin erwies.

Als man das Oxim in absolutem Alkohol mit Natriumacetat kochte, hatten sich nach einem Tag etwa 80% , nach $1\frac{1}{4}$ Tagen etwa 44% zersetzt. Dagegen wurden unter gleichen Versuchsbedingungen aus dem gebromten Keton binnen $1\frac{1}{2}$ Tagen nur 15% seines Broms herausgenommen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Über die Nitrierung des p-Isobutyl-phenols

Von O. H. Schaaf

(Eingegangen am 26. Januar 1932)

Die ersten Versuche, das p-Isobutyl-phenol zu nitrieren, liegen schon weit zurück. A. Liebmann¹⁾ versuchte bereits in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts diese Nitrierung, konnte jedoch keine Nitroprodukte fassen. Studer²⁾ gelang dann die Darstellung eines Dinitro-p-isobutyl-phenols. Außerdem liegt eine englische Arbeit³⁾ aus jener Zeit vor, in der die Nitrierung des p-Isobutyl-phenol-äthers versucht worden war, jedoch ohne positiven Erfolg. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind nicht bekannt.

Auf Anregung von Prof. Dr. Elbs nahm ich deshalb die Nitrierungsversuche des p-Isobutyl-phenols wieder auf.

Beschreibung der Versuche

Das p-Isobutyl-phenol wurde nach Liebmann⁴⁾ durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt. Das Produkt war rein; Schmp. 97°.

Zunächst versuchte ich durch gelinde Nitrierung zu dem von Studer angegebenen Dinitroprodukt zu gelangen, einer Verbindung, die er in Form schwefelgelber Nadeln vom Schmp. 93° erhielt.

Die Nitrierung führt man in der Kälte in stark schwefelsaurer Lösung aus. Man erhält die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert rein vom Schmp. 96° in schwefelgelben Kristallen.

¹⁾ A. Liebmann, Ber. 14, 1842 (1881); 15, 150 (1882).

²⁾ Studer, Ber. 14, 1474 (1881).

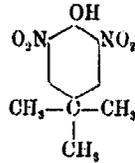
³⁾ Ber. 15, 1595, 1990 (1882).

⁴⁾ Ber. 14, 1842 (1881).

4,58 mg Subst.: 8,92 mg CO₂, 2,19 mg H₂O. — 4,10 mg Subst.:
0,420 ccm N (25°, 746 mm).

C ₁₀ H ₁₃ O ₃ N ₂	Ber. C 49,98	H 5,93	N 11,67
	Gef. „ 50,1	„ 5,4	„ 11,55

Es liegt also ein Dinitro-p-isobutyl-phenol vor, das folgende Konstitution besitzen dürfte:



Eine weitere stärkere Nitrierung schien nicht ohne Interesse und wurde daher versucht.

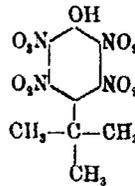
4 g reines p-Isobutylphenol wurden in konz. Schwefelsäure gelöst und dann in der Kälte bei -5°C mit konz. Salpetersäure nitriert (17 g HNO₃ bzw. 11,0 g KNO₃). Man läßt das Nitrierungsgemisch längere Zeit unter gutem Umschütteln einwirken und gibt noch etwas rauchende Salpetersäure zu. Die klare rote Lösung schüttet man sodann auf Eis.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man kleine gelbe bis rotgelbe hexagonale Prismen vom Schmp. 122—123°; aus Benzol gelbe, breite Nadeln.

Die Nitroverbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Essigester und heißem Wasser.

Von der Verbindung Schmp. 122—123° wurden zwei sehr gut übereinstimmende Elementaranalysen ausgeführt.

Bei der für 4 Nitrogruppen berechneten Menge Salpetersäure war anzunehmen, daß eine Polynitroverbindung, das Tetranitro-p-isobutyl-phenol



entstanden wäre.

3,458, 4,23 mg Subst.: 4,26, 5,07 mg CO₂, 0,825, 1,045 mg H₂O. —
4,26, 4,67 mg Subst.: 0,710, 0,766 ccm N (25, 22°, 746, 756 mm).

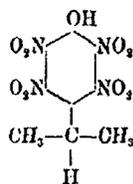
$C_{10}H_{10}O_6N_4$	Ber. C 36,36	H 3,05	N 16,98
	Gef. „ 33,61, 33,46	„ 2,6, 2,7	„ 18,1, 18,3

Die berechneten und gefundenen Werte differieren aber so stark, daß jene Vermutung hinfällig wurde. Alle Überlegungen und Berechnungen, die die Möglichkeit der Bildung einer Trinitroverbindung oder einer Tetranitroverbindung mit Carboxyl-, Aldehyd- oder Alkoholgruppe im Isobutylrest ins Auge faßten, führten nicht zu einem befriedigenden Ergebnis.

Bei dem hohen Stickstoffgehalt der Verbindung blieb die Annahme bestehen, daß es sich um ein Tetranitroprodukt eines in p-Stellung substituierten Phenols handelte.

Schließlich führte die Überlegung, daß durch die stark oxydierende Wirkung der Salpetersäure der Isobutylrest angegriffen und unter Abspaltung von CO_2 in den Isopropylrest umgewandelt worden sei, zum Ziel.

Wenn auch im ersten Augenblick eine solche Reaktion nicht viel Wahrscheinliches hat und uns ein Analogiefall nicht bekannt sein dürfte, so kann es sich nach den gut übereinstimmenden Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen doch nur um eine Verbindung handeln, die aus der Tetranitroisobutylphenolverbindung durch Oxydation entsteht und folgende Konstitution besitzt:



Mol.-Gew. des Tetranitro-p-isopropyl-phenols

Ber. 316,08 Gef. 308,5

Angew. Substanz	= 0,207 g	
„ Lösgam. Benzol	= 27,28 g	$M = \frac{100 \cdot 50 \cdot 0,207}{27,28 \cdot 0,123} = 308,5 \text{ Mol.-Gew.}$
Molek. Depression	= 50	
Gefrierp.-Erniedrig.	= 0,123	

$C_9H_8O_6N_4$	Ber. C 34,18	H 2,55	N 17,73
	Gef. „ 33,61, 33,46	„ 2,6, 2,7	„ 18,1, 18,3

Die Diskussion der Ergebnisse gab Veranlassung, diese uns außergewöhnlich erscheinende Reaktion durch weitere Beob-

achtungen sicherzustellen. So konnte bei der Nitrierung einwandfrei die Abspaltung von Kohlendioxyd durch Trübung von Barytwasser festgestellt werden.

Auch ohne Zusatz von rauchender Salpetersäure erhält man diese Verbindung vom Schmp. 122—123°, die schön kristallisiert.

Die Krystalle sind gegen Schlag und starke Erhitzung unempfindlich, ganz unexplosiv und brennen beim Erhitzen ruhig unter Zurücklassung von viel Kohle ab.

In Lösung besitzt das hochnitrierte p-Isopropylphenol einen ganz charakterischen Geruch, seine wäßrige rotgelbe Lösung zieht gut auf Wolle und Seide auf.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Chinolinderivate, XXXVI

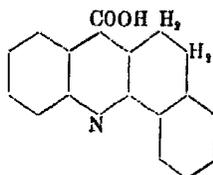
Derivate

der 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14¹⁾

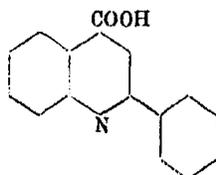
Von Hanns John

(Eingegangen am 1. Februar 1932)

Die oben genannte Säure und deren Äthylester haben J. v. Braun und P. Wolff²⁾ dargestellt. — Mit Rücksicht auf die schon von diesen Autoren erörterte, chemische Beziehung dieser Dihydro-naphthacridin-carbonsäure



zu der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure



und das verschiedene pharmakologische Verhalten der beiden Verbindungen wurden zunächst einige Ester und Amide der ersterwähnten Substanz bereitet, von denen einzelne Veränderungen gestatten bzw. Ausgangsstoffe sind.

¹⁾ Bezifferung entsprechend des Vorschlages von J. v. Braun und P. Wolff, Ber. 55, 3676 (1922).

²⁾ A. a. O.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Franz Schmit)

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14,
 $C_{17}H_{12}N.CO.OH$

327 g Isatin werden in 1000 ccm frisch bereiteter 33proz. Kalilauge gelöst, 320 g α -Tetrahydronaphthalin-keton zugefügt und die Mischung 18 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird nach 2stündigem Stehen in einer Kältemischung der Krystallbrei auf einer Nutsche gesammelt, bei Zimmertemperatur und hierauf bei 100° getrocknet. Zweimalige Umkrystallisation dieses Produktes aus 1000 ccm bzw. 700 ccm Wasser liefert 580 g schwach gelb gefärbter Nadeln. Diese werden in etwa 2500 ccm Wasser aufgeschlämmt, die Suspension mit konz. Essigsäure schwach angesäuert, 48 Stunden in Eis stehen gelassen, die Fällung neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 485 g. Schmp. 252°, wie von J. v. Braun¹⁾ und P. Wolff bereits mitgeteilt. — Aus den Mutterlauge werden 15,4 g bei 246° schmelzender Substanz erhalten.

Die über diese Säure bisher gemachten Angaben²⁾ seien nachfolgend ergänzt:

Mg-Salz: leicht löslich. Be-Salz: prismatische, oft zu Drusen angeordnete Nadeln. Al-Salz: lanzettförmige Krystalle. Ca-Salz: in Wasser sehr schwer löslich. V- und Mn-Salz: Nadeln. Fe- und Ni-Salz: schwer löslich. Co-Salz: kleine, Zn-Salz: lange, prismatische Krystalle. Sr-, Zr- und Cd-Salz: kurze, meist sternförmig angeordnete Krystalle. Ba-Salz: in heißem Wasser löslich. Ce-Salz: Nadeln. Pt- und Au-Salz: schwer löslich. Bi- und Rh-Salz: Nadeln. UO₂-Salz: meist zu Drusen vereinigte Prismen.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-
chlorid-14,
 $C_{17}H_{12}N.CO.Cl$

200 g fein gepulverte, bei 110° getrocknete Säure werden mit 800 ccm Thionylchlorid bis zur völligen Lösung der Substanz — etwa 4 Stunden — auf dem Wasserbade erwärmt,

¹⁾ Ber. 55, 3679 (1922).

²⁾ J. v. Braun u. P. Wolff, a. a. O.

dann die Flüssigkeit abdestilliert, der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe unter weiterem Erhitzen so lange evakuiert, bis der Geruch nach Thionylchlorid verschwunden ist, das Reaktionsprodukt mit etwa 400 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther gewaschen und im Vakuum über festem Kali aufbewahrt. Menge: 208 g. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 230—234°.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-methylester-14,



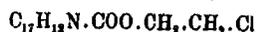
5 g dieses Säurechlorides werden in 25 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, dann etwa 10 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 50 ccm Eiswasser gegossen und die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht. Nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank wird der gelbe Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,8 g. Schmp. 92°. — Aus dem alkalischen Filtrat und dem Waschwasser werden 1,2 g Säure erhalten. — Umkrystallisation der Substanz aus 25 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 98,5°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm Alkohol liefert schwach gelbe, große, plattenförmige Krystalle, die bei 99° schmelzen.

0,2671 g Subst.: 11,9 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,84 Gef. N 4,92

Der Methylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Äther und Benzol.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure- β -chloräthylester-14,



5 g Säurechlorid und 3 g β -Chloräthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt und der Versuch, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 4,2 g bei 67° schmelzender Substanz und 1,2 g wiedergewonnene Säure. Umkrystallisation der 4,2 g aus 25 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 70°. Nochmalige Umkrystallisation ergibt 3,3 g langer, schwach gelber, oft zu Drusen vereinigter Nadeln vom Schmp. 73°.

0,2864 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{20}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 4,16 Gef. N 4,43

0,2240 g Subst.: 0,0041 g AgCl.

$C_{20}H_{10}O_2NCl$ Ber. Cl 10,39 Gef. Cl 10,45

Der β -Chloräthylester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-
n-propylester-14,

$C_{17}H_{13}N.CO.OH.C_2H_5.C_2H_5$

5 g Säurechlorid werden mit 25 ccm absolutem n-Propylalkohol, wie beim Methylester angegeben, erwärmt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 4,1 g bei 40° schmelzende Substanz und 0,7 g Säure. Umkrystallisation aus 30 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 41°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus 15 ccm und 12 ccm Alkohol liefert farblose, lange Nadeln vom Schmp. 43°.

0,2981 g Subst.: 12,1 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,42 Gef. N 4,59

Der n-Propylester löst sich — mit Ausnahme von Alkohol — bei Zimmertemperatur in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-i-propyl-
ester-14,

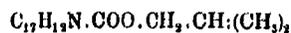
$C_{17}H_{13}N.CO.OH.(CH_3)_2$

5 g Säurechlorid werden wie früher mit 25 ccm absolutem i-Propylalkohol behandelt und ebenso der Ester isoliert. Ergebnis: 3,1 g bei 77° schmelzende Substanz und 2 g Säure. Umkrystallisation der 3,1 g aus 30 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 82°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus je 15 ccm 75prozent. Alkohol ergibt 2,5 g nadel-förmiger Krystalle vom Schmp. 83°.

0,2814 g Subst.: 11,2 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,42 Gef. N 4,39

Der i-Propylester löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

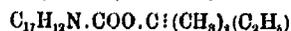
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-i-butyl-
ester-14,

Aus 5 g Säurechlorid und 25 ccm absolutem i-Butyl-
alkohol werden analog den vorstehenden Versuchen 4,8 g bei
63° schmelzende Substanz und 0,4 g Säure erhalten. Umkry-
stallisation aus 30 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf
67°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm 75prozent.
Alkohol liefert schwach gelbe, plattenförmige Krystalle vom
Schmp. 68°.

0,8024 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,23 Gef. N 4,45

Die Löslichkeit des i-Butylesters stimmt mit der des
oben genannten überein.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-
dimethyl-äthyl-methylester-14,

2 g Säurechlorid und 10 ccm Dimethyl-äthylcarbinol
werden 5 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Aufarbeitung
wie früher. Ergebnis: 1,4 g Substanz vom Schmp. 110° und
0,6 g Säure. Zweimalige Umkrystallisation aus je 15 ccm Äther
erhöht den Schmelzpunkt auf 111°. Nachfolgende Umkrystalli-
sation aus 70prozent. Alkohol ergibt farblose, prismatische
Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2848 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{23}H_{23}O_2N$ Ber. N 4,02 Gef. N 3,79

Der Ester löst sich bei Zimmertemperatur in den ge-
bräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-benzyl-
ester-14,

2 g Säurechlorid werden bis zur Lösung mit 20 ccm Ben-
zylalkohol auf dem Drahtnetz erhitzt, dann etwa 10 ccm
Alkohol abdestilliert und der Kolbeninhalt, wie bereits be-
schrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 2 g Substanz vom Schmelz-

punkt 104° und 0,1 g Säure. Umkrystallisation erst aus 20 ccm Äther, hierauf aus 15 ccm Alkohol liefert bei 107° schmelzende Nadeln.

0,2914 g Subst.: 10,1 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N$ Ber. N 3,88 Gef. N 3,76

Der Benzylester löst sich mit Ausnahme von Alkohol in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-amid-14,
 $C_{17}H_{13}N.CO.NH_2$

5 g Säurechlorid werden mit 50 ccm eiskaltem konz. Ammoniak verrieben, das Produkt chlorfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum, später bei 100° getrocknet. Menge: 4,2 g. Schmp. 223°. Umkrystallisation aus 400 ccm Xylol liefert feine, weiße Nadeln. Schmp. 224°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 250 ccm Chlorbenzol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1768 g Subst.: 10,5 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,21 Gef. N 10,33

Das Amid löst sich ziemlich schwer in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther, leicht in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung keinen Niederschlag, Kaliumchromat fällt große, prismatische Krystalle, Kaliumferrocyanid farblose, kurze, dicke Prismen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine aus kleinen Nadeln bestehende Ausscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in prismatischen Nadeln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-äthylamin-14,
 $C_{17}H_{11}N.CO.NH.C_2H_5$

5 g Säurechlorid werden mit 34 ccm einer 5prozent. benzolischen Lösung von Äthylamin 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 50 ccm n/10-Soda verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Menge: 5,1 g. Schmp. 180°. Um-

krystallisation aus 130 ccm Xylol erhöht den Schmelzpunkt auf 182°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 150 ccm Methylalkohol ergibt farblose, lanzettförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2188 g Subst.: 18,5 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{20}H_{18}ON_2$ Ber. N 9,27 Gef. N 9,36

Das Amin löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

Chlorhydrat: lange, farblose Prismen. Sulfat: sehr leicht löslich. Nitrat: plattenförmige Krystalle. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung rhombische Platten, Kaliumchromat Nadeln, Kaliumferrocyanid einen undeutlichen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine aus kleinen Nadeln bestehende Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in meist fiederförmig angeordneten Nadeln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl- β -amino-äthylalkohol-14,

$C_{17}H_{13}N.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$

3 g Säurechlorid und 3 g β -Amino-äthylalkohol werden 5 Stunden im Pseudo-Cumolbade erhitzt und der Versuch, wie angegeben, aufgearbeitet. Ergebnis: 3,1 g bei 182° schmelzende Substanz und 0,1 g Säure. Lösen in n/10-Salzsäure, Filtration der Lösung, Alkalisieren derselben mit Ammoniak, Waschen und Trocknen des Niederschlages bei 100° liefern 2,7 g vom Schmelzp. 184°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus je 35 ccm 75 procent. Alkohol werden 2,6 g farblosere Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt erlangt.

0,2810 g Subst.: 25,0 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,89

Die Base löst sich bei Zimmertemperatur mit Ausnahme von Äther und Petroläther in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat füllen aus der salzsauren Lösung meist zu Drusen angeordnete Nadeln, Kaliumferrocyanid prismatische Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen undeutlich krystallisierten Niederschlag. —

Das Pikrat kommt aus Alkohol in breiten, kurzen, oft zu Büscheln vereinigten Nadeln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-urethan-14,



3 g Säurechlorid, 1,8 g Urethan und 50 ccm trockenes Benzol werden 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 20 ccm n/1-Soda verrieben und wie vorstehend behandelt. Ergebnis: 2,9 g Substanz vom Schmp. 113° und 0,1 g Säure. Umkrystallisation aus 35 ccm Äther, hierauf aus 25 ccm Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 115°.

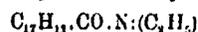
0,2914 g Subst.: 21,6 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N_2$ Ber. N 8,1 Gef. N 8,31

Das Urethan löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat: lange Nadeln. Sulfat: kurze Prismen. Nitrat: kleine, oft sternchenförmig angeordnete, Krystalle. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung Nadeln, Kaliumchromat kleine, prismatische Krystalle, Kaliumferrocyanid kleine Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen Niederschlag nadelförmiger Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in lanzettförmigen Krystallen.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-diäthyl-amid-14,



5 g Säurechlorid werden mit 2,3 g Diäthylamin, gelöst in 23 ccm trockenem Benzol, 3 Stunden wie vorstehend erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 3,5 g bei 119° schmelzende Substanz und 1,6 g Säure. Umkrystallisieren aus 25 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 121°. Nachfolgende viermalige Umkrystallisation aus je 12 ccm Alkohol liefert weiße Nadeln vom Schmp. 126°.

0,1984 g Subst.: 15,3 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{22}H_{22}ON_2$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,62

Die Verbindung ist mit Ausnahme von Alkohol in den organischen Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur löslich. Leicht in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Quecksilberchlorid, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid fallen aus der salzsauren Lösung aus Nadeln bestehende Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung, von oft in großen Drusen angeordneten Nadeln. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-i-amylamin-14,
 $C_{17}H_{13}N.CO.NH.CH_2.CH_2.CH:(CH_3)_2$

Aus 3 g Säurechlorid und 2,7 g i-Amylamin, in 30 ccm Benzol, nach 10 stündigem Erhitzen wie oben, 3,2 g Substanz vom Schmp. 115°. Umkrystallisation aus 60 ccm Äther, nachfolgend aus 35 ccm Alkohol ergibt farblose Prismen, die bei 158° schmelzen.

0,2468 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{17}H_{13}ON_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,27

Das Amin löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat: prismatische Nadeln. Sulfat: sehr leicht löslich. Nitrat: farblose, monokline Krystalle. — Quecksilberchlorid und Kaliumchromat fallen aus der salzsauren Lösung kleine, nadelartige Krystalle. Kaliumferrocyanid kurze, prismatische Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung brauner Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen Nadeln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-i-diamylamin-14,
 $C_{17}H_{13}N.CO.N:(C_5H_{11})_2$

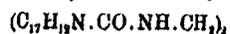
Aus 4 g Säurechlorid und 6,8 g i-Diamylamin, in 40 ccm Benzol, wie beschrieben, 3,9 g Substanz vom Schmp. 81°. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther, dann aus 20 ccm Alkohol liefert 3,5 g farbloser, rhombischer Platten vom Schmp. 83°.

0,2631 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{23}H_{24}ON_2$ Ber. N 6,67 Gef. N 6,89

Die Base löst sich leicht in den organischen Lösungsmitteln, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Quecksilberchlorid füllt aus der salzsauren Lösung lange Nadeln, Kaliumchromat kleine, prismatische Krystalle. Kaliumferrocyanid meist zu Drusen vereinigte Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung einen undeutlich ausgeprägten Niederschlag. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

N, N'-Bis-(3,4-dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-
äthylendiamin,

Aus 5 g Säurechlorid und 1 g Äthylendiamin in 50 ccm Benzol, nach 6 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade 3,3 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300° und 1,2 g Säure. Das chlorfreie Produkt wird zunächst mit heißem Wasser, dann mit heißem Alkohol bis zur Farblosigkeit des Filtrates, hierauf mit Äther ausgekocht und bei 100° getrocknet. Schmelzpunkt über 300°.

0,2402 g Subst.: 21,9 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_4$ Ber. N 10,02 Gef. N 10,21

Die weiße, aus kleinen, zu kugeligen Drusen vereinigten Krystallen bestehende Substanz erscheint in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. — In verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ist die Base schwer löslich. Sulfat: plattenförmige Krystalle.

Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung kleine, oft in Drusen angeordnete Krystalle.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen
Institutes Prag

Chinolinderivate, XXXVII

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14¹⁾

Von **Hanns John**

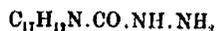
(Eingegangen am 4. Februar 1932)

Die nicht hydrierte Base hat J. v. Braun²⁾ dargestellt. — Behandlung des nach H. John³⁾ gewonnenen 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäurechlorides-14 mit Hydrazinhydrat bei Zimmertemperatur lieferte in fast theoretischer Ausbeute das Hydrazid, das durch salpetrige Säure in das ziemlich unbeständige Azid übergeführt wurde. Dieses gab beim Erwärmen mit Alkohol in einer Menge von vorläufig 63% d. Th. — bezogen auf das Hydrazid — das entsprechende Urethan, aus dem durch Kochen mit Salzsäure das Amin quantitativ entstand.

Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von Franz Schmit)

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure- hydrazid-14,



140 g 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäurechlorid-14 werden mit etwa 150 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther überschichtet, portionsweise 58 g 100prozent. Hydrazinhydrat unter Verreiben zugefügt und das Produkt mit alkoholfreiem Äther bis zur Farblosigkeit des Filtrates, mit Wasser, mit etwa 500 ccm n/10-Soda, hierauf ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 124 g. Schmp. 232°. Diese Substanz

¹⁾ Bezifferung entsprechend des Vorschlages von J. v. Braun u. P. Wolff, Ber. 55, 3676 (1922).

²⁾ Ann. Chem. 451, 19 (1927). ³⁾ Dies. Journ. [2] 133, 178 (1932).

wird in 980 ccm n/1-Salzsäure gelöst, ein wenig Tierkohle zugefügt, die Lösung filtriert, mit Soda alkalisiert und nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 118 g. Schmelzpunkt 232°. Umkrystallisation von 2 g aus 100 ccm Alkohol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1832 g Subst.: 24,2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{16}ON_2$ Ber. N 14,53 Gef. N 14,02

Das Säurehydrazid löst sich schwer in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther. Es löst sich in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. — Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 286°.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung feine, schwach gelbe Nadeln, Kaliumchromat meist zu Drusen vereinigte Prismen, Kaliumferrocyanid undeutlich ausgebildete Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung einen braunen, krystallinischen Niederschlag. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 183°.

Iso-propyliden-derivat,

$C_{17}H_{19}N.CO.NH.N:C(CH_3)_2$

2 g Säurehydrazid werden mit 20 ccm trockenem Aceton 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 1,8 g. Schmp. 131°.

0,2624 g Subst.: 29,9 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{21}H_{19}ON_2$ Ber. N 12,76 Gef. N 12,58

Die Verbindung löst sich mit Ausnahme von Äther und Petroläther sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Benzyliden-derivat,

$C_{11}H_{11}N.CO.NH.N:CH.C_6H_5$

2 g Säurehydrazid, 0,9 g Benzaldehyd und 20 ccm absoluter Alkohol werden 6 Stunden wie vorstehend erhitzt, dann 50 ccm Alkohol und ein wenig Tierkohle zugesetzt, filtriert und 24 Stunden abgekühlt. Menge: nach Trocknen bei 100° 2,2 g. Schmp. 220°. Aus 15 ccm Xylol plattenförmige Krystalle vom Schmp. 222°.

0,1912 g Subst.: 19,6 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{16}H_{19}ON_3$ Ber. N 11,14 Gef. N 11,35

Die Löslichkeit dieser Substanz stimmt mit der der oben beschriebenen überein.

Methyl-benzyliden-derivat,

$C_{17}H_{17}N.CO.NH.N:C.CH_3.C_6H_5$

2 g Säurehydrazid und 1,1 g Acetophenon in 20 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden, wie oben erwärmt, ergeben 2,2 g Produkt vom Schmp. 184°. Aus 20 ccm n-Propylalkohol 2,1 g farbloser Nadeln. Schmp. 185°.

0,2641 g Subst.: 25,7 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{16}H_{17}ON_3$ Ber. N 10,74 Gef. N 10,71

Löslichkeit gleich den früher erwähnten zwei Substanzen.

Äthyl-benzyliden-derivat,

$C_{17}H_{17}N.CO.NH.N:C.C_2H_5.C_6H_5$

Aus 2 g Säurehydrazid, 1,1 g Äthylphenylketon in 60 ccm absolutem Alkohol nach 8 stündigem Erwärmen, analoger Aufarbeitung und Umkrystallisation des Rohproduktes aus 20 ccm Alkohol 2,2 g farbloser Nadeln. Schmp. 200°.

0,2260 g Subst.: 21,5 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{17}H_{19}ON_3$ Ber. N 10,87 Gef. N 10,48

Löslichkeit gleich den vorstehenden drei Verbindungen.

(3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-3-methyl-
pyrazolon-5,

$C_{17}H_{19}N.CO.C_4H_9ON_3$

1 g Säurehydrazid und 1,2 g Acetessigeste werden nach Hinzufügen von 1 Tropfen absolutem Alkohol 8 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird abgekühlt, abgesaugt, mit Äther und 20 ccm heißem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 0,8 g. Schmelzpunkt über 300°. Diese Substanz wird in n/10-Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und der aus feinen, farblosen Nadeln bestehende Niederschlag nach 24 Stunden chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 0,5 g. Schmelzpunkt über 300°.

0,2722 g Subst.: 30,2 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 11,82 Gef. N 12,01

Die Verbindung löst sich sehr schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-azid-14,
 $C_{17}H_{17}N \cdot CO \cdot N_3$

35 g Säurehydrazid werden in 420 ccm n/2-Salzsäure gelöst, die Lösung auf -8° abgekühlt und nun unter lebhaftem Rühren 420 ccm eiskalte n/2-Natriumnitritlösung innerhalb 1 Stunde zugetropft, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über -6° steigt. Der entstehende hellgelbe, krystallinische Niederschlag wird auf der Nutsche rasch mit 250 ccm Eiswasser gewaschen, abgepreßt, sofort auf Ton gebracht und ohne Verzug für die Darstellung der aus dem Säureazid gewinnbaren Produkte benützt.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-14-i-cyansäure-ester,
 $C_{17}H_{17}N \cdot N : CO$

Das aus 3,5 g Säurehydrazid eben erhaltene Azid wird mit 50 ccm trockenem Benzol 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die ausgeschiedene Substanz mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,8 g. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 248° . Waschen mit 30 ccm heißem Wasser und 15 ccm heißem Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 248° .

0,2106 g Subst.: 19,7 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{16}H_{15}ON_2$ Ber. N 10,29 Gef. N 10,34

Der Ester ist in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol fast unlöslich.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den
i-Cyansäure-ester

0,8 g Ester (Schmp. 248°) werden mit 30 ccm 30 prozent. absoluter alkoholischer Kalilauge 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird zur Trockene gebracht, der Rückstand neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 0,4 g. Schmp. 112° . Lösen in n/10-Salzsäure, Filtration und Abkühlen ergibt 0,27 g farbloser Nadeln,

die nach 2 maliger Umkrystallisation aus je 10 ccm Alkohol über 300° schmelzen. — Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem nachfolgend beschriebenen 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14-chlorhydrat läßt keine Depression beobachten. — Zusatz von Ammoniak zur Lösung des Salzes in 10 ccm Wasser liefert nach 24 stündigem Stehen in Eis, Waschen und Trocknen des Niederschlages im Vakuum über Schwefelsäure 0,2 g vom Schmp. 143°. — Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14 zeigt keine Depression.

0,2186 g Subst.: 20,0 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{16}H_{11}ON_4$ Ber. N 10,29 Gef. N 10,24

N,N'-Bis-(3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-14)-
harnstoff,

$(C_{17}H_{12}N.NH)_2.CO$

Das aus 45 g Säurehydrazid dargestellte Azid wird mit 200 ccm Wasser 4 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht, die Lösung heiß filtriert und 5 Stunden in Eis gestellt. Ausbeute nach Trocknen bei 100° 24 g. Schmelzpunkt über 300°. — Aus dem Filtrat werden durch Einengen weitere 7 g Substanz erlangt. — Viermalige Umkrystallisation dieser 31 g aus je 100 ccm Wasser liefert 27 g farbloser Nadeln. Schmelzpunkt über 300°.

0,1854 g Subst.: 18,3 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{16}H_{10}ON_4$ Ber. N 10,81 Gef. N 10,91

Der Harnstoff löst sich leicht in Wasser, Athyl-, Methyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

Chlorhydrat: feine Nadeln. Sulfat: kurze, dicke Prismen. Nitrat: Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung unendlich ausgebildete Krystalle, Kaliumchromat kleine Nadeln, Kaliumferrocyanid kurze, dicke Prismen. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung einen Niederschlag un- deutlicher Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in breiten, an den Enden abgeschrägten Platten, die bei 276° schmelzen.

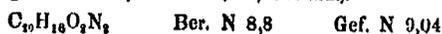
Die Lösung des Harnstoffes in kalter konz. Schwefelsäure ist wein- gelb. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Lösung gelbroth, auf Zu- satz von Natriumnitrit carmoisinrot.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-urethan-14,



Das oben aus 30 g Säurehydrazid gewonnene Azid wird mit 20 ccm absolutem Alkohol 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann ein wenig Tierkohle zugefügt, die Flüssigkeit filtriert, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 20,8 g. Schmp. 176°. Diese Substanz wird in 900 ccm n/10-Salzsäure gelöst, dem Filtrat 9 g Natriumacetat zugesetzt, 12 Stunden in Eis stehen gelassen, und hierauf die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen. Schmp. 177°. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 179°.

0,2634 g Subst.: 21,5 ccm N (20°, 740 mm).



Das Urethan löst sich in Methyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, fast nicht in Äther.

Chlorhydrat: zeigt keine ausgeprägte Krystallform. Sulfat: leicht löslich. Nitrat: feine, lange Nadeln. — Quecksilberchlorid füllt aus der salzsauren Lösung kleine Nadeln, Kaliumchromat undeutliche Krystalle, Kaliumferrocyanid bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen braunen, krystallinischen Niederschlag. Das Pikrat kommt aus Alkohol in Prismen.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14,



18 g Urethan (Schmp. 179°) werden mit 400 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) 12 Stunden auf dem Drahtnetz unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in 750 ccm Wasser gelöst, die Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle heiß filtriert, abgekühlt, 20 ccm konz. Salzsäure zugegossen, 24 Stunden in Eis stehen gelassen und der Niederschlag im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 19,5 g. Schmelzpunkt über 300°. Diese Substanz wird in 600 ccm Wasser gelöst, dem Filtrat 20 ccm konz. Salzsäure zugefügt und die Fällung wie oben behandelt. Umkrystallisation der so erlangten 16 g farbloser Krystalle aus 60 ccm absolutem Alkohol liefert feine, lange Nadeln. Schmelzpunkt über 300°.

0,2146 g Subst.: 19,1 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{17}H_{13}N_2Cl$ Ber. N 9,86 Gef. N 9,92

0,1986 g Subst.: 0,0982 g AgCl.

Ber. Cl 12,41 Gef. Cl 12,24

Das Mono-chlorhydrat löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser zu 0,5%.

8 g dieses Salzes werden in 250 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisiert, die ausgefallenen, langen Nadeln nach 24stündigem Stehen in Eis gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 7 g. Schmp. 140°. Zweimalige Umkrystallisation aus etwa je 40 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 143°. Aus 25 ccm Toluol kommen farblose, plattenförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1964 g Subst.: 20,1 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{17}H_{14}N_2$ Ber. N 11,98 Gef. N 11,40

Das Amin löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Chlorbenzol, sehr schwer in Äther.

Sulfat und Nitrat: feine, lange Nadeln. — Quecksilberchlorid und Kaliumferrocyanid fallen aus der salzsauren Lösung undeutlich ausgebildete Krystalle. Kaliumchromat kleine Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung einen braunen Niederschlag. Das Pikrat kommt aus Alkohol in Prismen.

Die Lösung desamins in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt eine schwach blaue Fluorescenz. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird die Lösung carmoisinrot, durch Natriumnitrit weinrot.

Acetyl-derivat,

$C_{17}H_{13}N.NH.CO.CH_3$

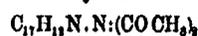
1 g Amin (Schmp. 143°) werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Hierauf wird zur Trockene gebracht und der bei 261° schmelzende Rückstand aus 15 ccm Alkohol umkrystallisiert. Menge: 0,8 g. Schmp. 264°.

0,2214 g Subst.: 19,6 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{19}H_{16}N_2O$ Ber. N 9,72 Gef. N 9,85

Die Löslichkeit des Acetylproduktes stimmt mit der desamins überein.

Diacetyl-derivat,



1 g Amin werden mit 10 ccm Acetylchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der Versuch wie vorstehend aufgearbeitet. Aus 20 ccm Methylalkohol 0,9 g kleiner Nadeln vom Schmp. 285°. — Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit der mono-acetylierten Substanz ergibt 240°.

0,2804 g Subst.: 21,8 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{17}H_{11}O_2N_2$ Ber. N 8,47 Gef. N 8,66

Die Diacetylverbindung, die auch aus dem Acetylprodukt mit Essigsäureanhydrid erlangt werden kann, löst sich in Äthyl-, n-Propylalkohol, schwerer in Amylalkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Jodmethylat desamins

1 g Amin (Schmp. 143°) und 0,5 g Methyljodid werden im Einschlußrohr 12 Stunden auf 140—150° erhitzt. Dann wird der Inhalt der Bombe aus 6 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln, Ausbeute nach Trocknen bei 100° 1,1 g. Schmp. 250°. Umkrystallisation aus 5 ccm Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 252°.

0,235 g Subst.: 0,1426 g AgJ.

$C_{18}H_{17}N_2J$ Ber. J 82,70 Gef. J 82,84

Das Jodmethylat löst sich sehr leicht in n-Propylalkohol und Wasser, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Jodäthylat desamins

Aus 1 g Amin und 0,5 g Äthyljodid nach Erhitzen wie oben und Umkrystallisation aus 10 ccm Alkohol 1,3 g prismatischer Nadeln vom Schmp. 229°, der durch nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol auf 230° steigt.

0,173 g Subst.: 0,1011 g AgJ.

$C_{19}H_{19}N_2J$ Ber. J 81,59 Gef. J 81,68

Das Jodäthylat löst sich gleich dem eben beschriebenen Jodmethylat.

Weitere Derivate des 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amins-14 sind in Arbeit.

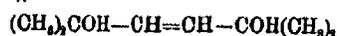
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie des pädagog. Herten-Instituts zu Leningrad

Über die Einwirkung von Brom auf ein Glykol der Äthylenreihe

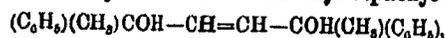
Von J. Salkind und V. Teterin

(Eingegangen am 16. Dezember 1931)

Die Einwirkung von Brom auf die Glykole der Äthylenreihe, die durch Hydrogenisation der Acetylglykole leicht zugänglich sind, ist bis jetzt nur wenig studiert worden, und zwar nur in zwei Fällen. Es wurde festgestellt, daß Tetramethylbutendiol¹⁾,



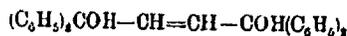
und das ihm entsprechende Oxyd, 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-dihydro-furan²⁾ normal 2 Atome Brom an die Doppelbindung addieren unter Bildung von Dibromiden. Im Grunde ähnlich reagiert auch das symmetrische Dimethyl-diphenyl-butendiol³⁾,



nur verliert das sich primär bildende Dibromid sofort 1 Mol. Bromwasserstoff, so daß ein Monobromid



erhalten wird. Ganz anders aber schien sich das Tetraphenylbutendiol



zu verhalten.

Bei der Untersuchung der geometrischen Isomeren dieses Glykols⁴⁾ haben wir gefunden, daß die Einwirkung von Brom

¹⁾ J. Salkind, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 48, 1833 (1916).

²⁾ J. Salkind u. J. Sabojeff, Ber. 62, 2169 (1929).

³⁾ J. Salkind u. Kwapischewsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 47, 699 (1915).

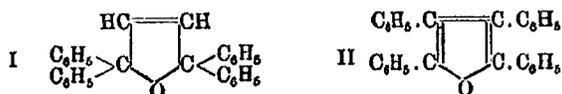
⁴⁾ Ber. 62, 1749 (1929).

auf das α -Isomere (vom Schmp. 97°) mehrere Produkte ergibt, und zwar wurde ein Dibromid vom Schmp. 192° und ein sehr unbeständiges Pentabromid isoliert, die aber damals nicht näher untersucht wurden. Dieses Tetraaryl-äthylenglykol reagiert also mit Brom nicht so einfach wie andere Glykole. Auch das Glykol der Acetylenreihe, das Tetraphenylbutendiol, verhält sich bei Reaktionen den Glykolen mit aliphatischen Radikalen unähnlich, wie es bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf dieses Glykol sehr deutlich zutage tritt.¹⁾

Das eigenartige Verhalten des Tetraphenylbutendiols gegen Brom und die Reaktionsfähigkeit der entstehenden Produkte, die das Reaktionsbild ziemlich kompliziert machen, erweckten bei uns den Wunsch, die Einwirkung von Brom auf dieses Glykol näher zu untersuchen und die Struktur der sich dabei bildenden Körper zu ermitteln.

Wenn man zu einer verdünnten Chloroformlösung von Tetraphenylbutendiol nur wenig Brom zugibt, bildet sich unter Wasserabspaltung ausschließlich das γ -Oxyd des Glykols 2,2,5,5-Tetraphenyl-2,5-dihydrofuran (I), das schon früher aus dem Glykol beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid hergestellt wurde.²⁾ Brom wirkt hier also nur katalytisch ebenso wie Jod beim Tetramethylbutendiol.³⁾

Nimmt man größere Quantitäten von höher konz. Bromlösungen, so entstehen Brom enthaltende Produkte. Wenn man sich die Reaktion bei Zimmertemperatur abspielen läßt, und mindestens 5—6 Mol. Brom auf 1 Mol. Glykol nimmt, erhält man ein Dibromid der Zusammensetzung $C_{28}H_{18}Br_2O$, das als



das Dibromlepiden von Zinin⁴⁾ erkannt wurde, da es in einer Mischprobe mit dem aus Lepiden (II) nach Zinin dargestellten Dibromlepiden keine Schmelzpunkterniedrigung hervorrief und

¹⁾ J. Salkind u. A. Kruglow, Ber. 61, 2306 (1928).

²⁾ J. Salkind, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 43, 1838 (1916).

³⁾ J. Salkind, Ber. 56, 189 (1923).

⁴⁾ Zs. f. Chem. 1867, 313.

bei Oxydation das von Zinin beschriebene Dibromoxylepiden¹⁾ (Dibromdibenzoylstilben) vom Schmp. 222° ergab. Bei weitergehender Oxydation des Dibromlepidens mit Permanganat erhielten wir p-Brombenzoesäure. Daraus folgt, daß dem Dibromlepiden die Struktur eines Diphenyl-di-p-bromphenyl-furans zukommt; allerdings bleibt die Stellung der zwei bromierten Phenylgruppen unbestimmt.

Wenn man Brom in konz. Chloroformlösung auf eine konz. Lösung des Glykols in Chloroform bei einer Temperatur, die 0° nicht übersteigt, einwirken läßt, resultiert das schon erwähnte Pentabromid (III), $C_{28}H_{21}OBr_5$. Die Menge des angewandten Broms spielt keine Rolle; unter diesen Bedingungen bildet sich kein anderer Körper, auch wenn man eine ungenügende Menge Halogen nimmt.

Da das Pentabromid (III) leicht unter Bildung von Dibromlepiden zerfällt, kann es aus dem γ -Oxyd (I) noch leichter als aus dem Glykol erhalten werden; und da, wie gesagt, das γ -Oxyd schon durch die Wirkung ganz kleiner Brommengen aus dem Glykol entsteht, kann man den Schluß ziehen, daß bei der Einwirkung von Brom auf das Teträphenylbutendiol die Produkte in folgender Reihe gebildet werden:

Teträphenylbutendiol \rightarrow γ -Oxyd \rightarrow Pentabromid \rightarrow Dibromlepiden.

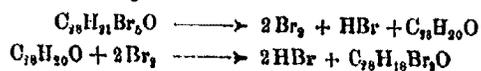
Das Pentabromid $C_{28}H_{21}Br_5O$ stellt orangefarbene Krystalle vor, die sehr unbeständig sind. Besonders leicht werden zwei Bromatome abgespalten. Schon beim Waschen der Krystalle mit trockenem Äther geschieht das. Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid oder Schwefelkohlenstoff greifen dagegen das Pentabromid nicht an. Bei der Zersetzung entsteht ein Tribromid, $C_{28}H_{21}Br_3O$ (IV):



Bei Zimmertemperatur verwandelt sich das Pentabromid in 5–6 Tagen in Dibromlepiden. Diese Reaktion verläuft in Chloroformlösung bei 30–40° ziemlich stürmisch. Das Pentabromid verliert dabei 3 Atome Brom — hauptsächlich als Bromwasserstoff und nur zum geringen Teil in Form von freiem Brom (8% vom gesamten abgespaltenen Brom beim Erwärmen

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 7, 330 (1875).

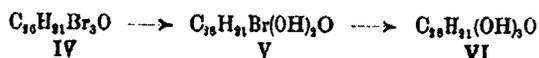
in Chloroformlösung und 24% beim Erwärmen im Luftstrom). Die Bildung von Bromwasserstoff muß größtenteils als sekundärer Vorgang aufgefaßt werden. Zuerst spalten sich wahrscheinlich 4 Atome Brom und 1 Mol. Bromwasserstoff ab, unter Bildung von Lepiden und dann werden von diesem Brom zwei Phenylreste des Lepidens bromiert.



Diese Auffassung wird durch die Bildung von Lepiden bei Einwirkung von Magnesium auf das Pentabromid (III) bewiesen — hier wird das sich leicht abspaltende Brom sofort vom Magnesium abgefangen und so die Bildung von Dibromlepiden verhindert. Allerdings verläuft diese Reaktion ziemlich kompliziert, es entstehen auch Polymerisationsprodukte, und die Ausbeute an Lepiden beträgt nur 10–20%. Jedenfalls ist klar, daß in dem Pentabromid die Phenylreste noch kein Brom enthalten, denn alle drei Bromatome des Tribromids sind, wie unten gezeigt werden wird, nicht aromatisch gebunden.

Die so sehr lockere Bindung der zwei Bromatome, die schon durch trockenen Äther abgespalten werden, läßt uns vermuten, daß diese Brome nicht an Kohlenstoff, sondern an den Äther-Sauerstoff, etwa wie in dem Bromätherat von Schützenberger¹⁾ gebunden sind, so daß dem Pentabromid die Struktur $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{O} \cdot \text{Br}_2$ zukommt.

Das Tribromid (IV) bildet gelbe Krystalle, die unter Zersetzung bei 110° schmelzen. Alle drei Bromatome lassen sich leicht verseifen, und zwar werden zwei von ihnen schon bei Zimmertemperatur vermittelt wäßriger Essigsäure durch Hydroxyle ersetzt, das dritte aber erst in Gegenwart von Kaliumcarbonat:

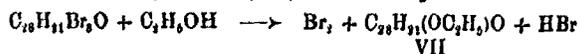


Die Anwesenheit der zwei Hydroxyle in V wurde nach Tschugaeff-Zerewitinoff mit Magnesiumjodmethyl bewiesen. Der Körper V kann auch direkt aus dem Pentabromid III

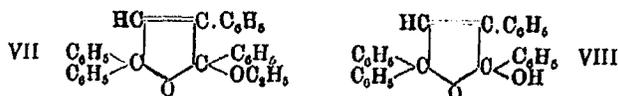
¹⁾ Ann. Chem. 167, 86 (1878); vgl. auch Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 74 (1911); W. Plotnikoff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 44, 1919 (1912).

beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure erhalten werden. Die leichte Verseifbarkeit und die Bildung von Dioxy- und Trioxyverbindung zeigt, daß sämtliche Bromatome nicht aromatisch und an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

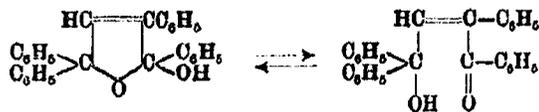
Läßt man Äthylalkohol auf das Penta- oder das Tribromid einwirken, so werden 4 bzw. 2 Atome Brom abgespalten und ein Bromatom durch eine Äthoxygruppe ersetzt, unter Bildung eines Äthyläthers (VII) vom Schmp. 116—117°.



Mit Methylalkohol wird ein Methyläther, $C_{28}H_{31}(OCH_3)_2O$ (Schmp. 128°) erhalten. Gleichzeitig wurde noch ein Produkt vom Schmp. 117° isoliert, das auch aus dem Äther VII durch Einwirkung von Brom erhalten werden kann. Da wir es nur in kleiner Menge in Händen hatten und von seiner Einheitlichkeit nicht überzeugt waren, haben wir es nicht näher untersucht. Dagegen haben wir die Eigenschaften und Umwandlungen des Äthers VII eingehend studiert, da die Ermittlung seiner Struktur auch die Natur der obenerwähnten Produkte aufklären sollte. Auf Grund der erhaltenen Resultate glauben wir, dem Äther VII die Formel des 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-äthoxy-2,5-Dihydrofurans zuteilen zu dürfen.



Der halb-ketalartigen Bindung der Äthoxygruppe entsprechend, läßt sich der Äther VII leicht in saurer Lösung verseifen, wird aber von Alkalien nicht angegriffen. Beim Verseifen entsteht eine Hydroxylverbindung (Schmp. 144°) VIII, die durch Alkohol in Gegenwart von Essig- oder Oxalsäure in den Äther VII zurückverwandelt wird. Der Äther VII entwickelt beim Vermischen mit Magnesiumjodmethyl kein Gas: der Körper VIII dagegen läßt nach Tschugaeff-Zerewitnoff die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe erkennen. Daß diese Hydroxylgruppe an das Kohlenstoffatom 2 gebunden ist, wird dadurch bewiesen, daß diese Verbindung auch in der tautomeren Ketoform zu reagieren vermag, da sie ein Oxim, ein Semicarbazon und ein Hydrazon liefert:



Dieselben Stickstoffderivate konnten auch aus dem Äthyl- (VII) bzw. Methyläther erhalten werden.

In Gegenwart von Mineralsäuren werden sowohl der Äther VII, wie auch die Hydroxylverbindung VIII in das 2,3,4,5-Tetraphenylfuran, das Lepiden von Zinin¹⁾ verwandelt, das durch den Schmp. (172°), Mischprobe und die Bildung von Oxylepiden [cis-Dibenzoylstilben²⁾], Benzil und Benzoesäure bei Oxydation identifiziert wurde.

Vergleicht man das Lepiden mit dem Ausgangsmaterial (2,2,5,5-Tetraphenyldihydrofuran), so sieht man, daß eine Wanderung von 2 Phenylgruppen, und zwar von Stellung 2 nach 3 und von 5 nach 4 stattgefunden hat. In dem Äther VII, bzw. in dem Oxydihydrofuran VIII, hat aber nur eine Phenylgruppe ihren Platz gewechselt, wie es die bei der Oxydation entstehenden Produkte zu erkennen geben.

Die Oxydation mit Permanganat hat zu keinem brauchbaren Resultate geführt; die Substanz wird nur sehr schwer angegriffen und liefert dann nur Kohlensäure. Mit Chromsäureanhydrid in Eisessig geht aber die Reaktion leicht vor sich; als Produkte der Oxydation wurden erhalten: Benzophenon, Benzyl, Benzoesäure, Krystalle vom Schmp. 145–146° (IX) und außerdem eine kleine Menge einer grünlichgelben Substanz vom Schmp. 150°, die sich später als Oxydationsprodukt der Krystalle 145–146° erwies.

Die Bildung von Benzophenon zeigt an, daß an einem Kohlenstoffatom noch zwei Phenyle haften. Andererseits kann man das Auftreten von Benzyl kaum als einen strengen Beweis der Wanderung einer Phenylgruppe auffassen, da ja die Oxydation in Gegenwart einer Mineralsäure (Chromsäure) verlief, und dadurch konnte sich Lepiden gebildet haben, das dann ebenfalls Benzyl ergab. Diesen Beweis brachte vielmehr

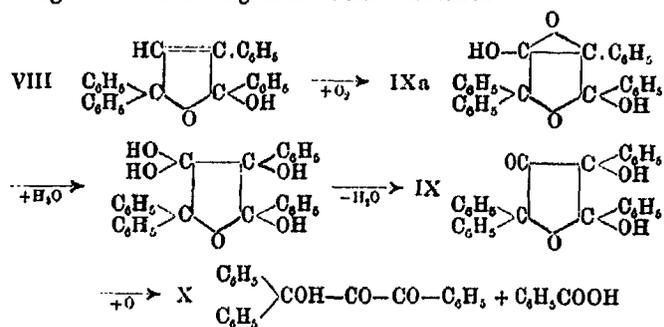
¹⁾ Zinin, Zs. f. Chem. 1867, 314; Japp u. Klingemann, Journ. Chem. Soc. London 57, 682 (1890).

²⁾ Japp u. Tingle, Journ. Chem. Soc. London 71, 1141 (1897); J. Irvine u. Mc Nicoll, Journ. Chem. Soc. London 93, 954 (1908).

die Untersuchung der Krystalle IX, denen nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{28}H_{38}O_4$ zukommt. Die Substanz enthält zwei Hydroxyle (nach Tschugaeff-Zerewitinoff festgestellt). — Beim Schmelzen erfolgt teils Zersetzung, teils Isomerisation zu einem Körper vom Schmelzpunkt 176° (XI). Auch in alkalischer oder saurer Lösung wird die Substanz in derselben Weise verändert und zwar rufen starke Alkalien überwiegend Zersetzung, schwache (Ammoniak, essigsäures Kalium), hauptsächlich Isomerisation hervor. Unter den Zersetzungsprodukten wurden Benzophenon und Benzoesäure aufgefunden. Die Versuche, ein Oxim (in essigsaurer Lösung) oder ein Phenylhydrazon (in alkoholischer Lösung) darzustellen, führten nur wieder zur Zersetzung und Isomerisation. Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig ergab Benzophenon, Benzoesäure und Krystalle vom Schmp. 150° , die ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nach als 1,3,3-Triphenyl-3-oxy-propandion¹⁾ (X) $(C_6H_5)_2COH-CO-CO-C_6H_5$ erkannt wurden.

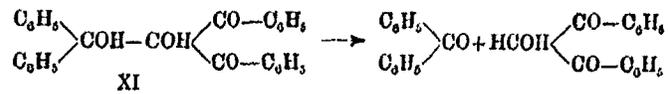
Die Bildung dieses Oxydiketons zeigt, daß in der oxydierten Substanz eine Kette von der Form $(C_6H_5)_2C-C-C(C_6H_5)_2$ vorhanden war, womit zugleich die Wanderung eines Phenyls zum Kohlenstoffatom 3 bewiesen ist.

Dem Oxydationsprodukt vom Schmp. $145-146^\circ$ scheint nach seinen Eigenschaften und Reaktionen die Formel des 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-keto-tetrahydrofurans (IX) zukommen, und man kann sich den Mechanismus seiner Bildung aus VIII in folgender Weise vorstellen:

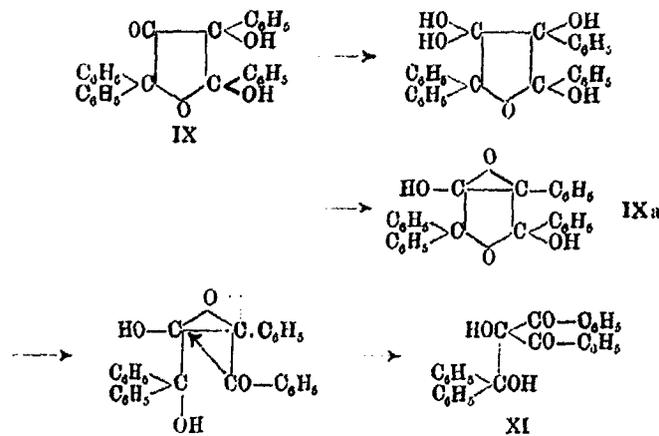


¹⁾ E. P. Kohler, Journ. Am. Chem. Soc. 47, 3036 (1926).

Die durch Isomerisation dieses Dioxyketotetrahydrofurans (IX) entstehenden Krystalle (XI) vom Schmp. 176°, derselben Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_4$, enthalten ebenfalls zwei Hydroxylgruppen und spalten sich beim Erwärmen etwas über dem Schmelzpunkte quantitativ in Benzophenon und bei 119° schmelzende Krystalle, die der Formel $C_{16}H_{12}O_3$ entsprechen, nur eine Hydroxylgruppe enthalten und, unserer Meinung nach Dibenzoylmethanol, $(C_6H_5-CO)_2CHOH$, vorstellen. Danach müßten die Krystalle, die bei 176° schmelzen, als unsymmetrisches Diphenyldibenzoyläthylenglykol aufgefaßt werden.



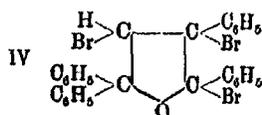
Die Umwandlung des 2,8,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-ketotetrahydrofurans zum Diphenyldibenzoyläthylenglykol könnte über das Oxyd IXa gehen, ähnlich dem Schema, das A. Faworsky für die Isomerisation der Chlorketone, α -Ketoaldehyde u. a. entwickelt hat¹⁾



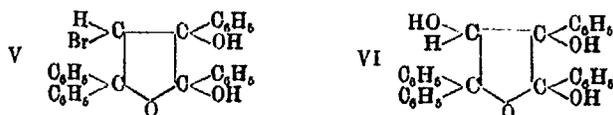
Da alle diese Befunde mit der für den Äthyläther VII angegebenen Struktur gut vereinbar sind, und da dieser Äther

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 27, 46 (1895).

aus dem Tribromid IV durch Abspaltung von 2 Atomen Brom und Ersatz des dritten durch Äthoxyl erhalten wird, ergibt sich aus der Formel des Äthers auch die Struktur des Tribromides, als 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-tribrom-tetrahydrofuran:

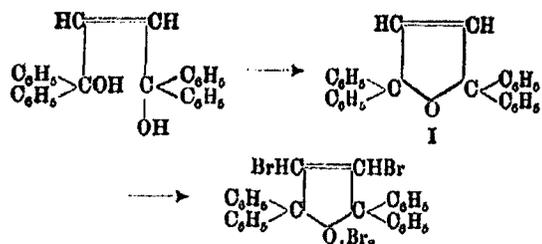


Diese Formel erklärt auch die Vorgänge bei der Hydrolyse der Bromatome: die zwei tertiären müssen leichter durch Hydroxyl ersetzbar sein, während das dritte, als sekundäres, etwas schwerer zu verseifen ist. Daraus folgen auch die Formeln der bei der Hydrolyse entstehenden Dioxy- (V) und Trioxyverbindung (VI), als 2,3,5,5-Tetraphenyl-4-brom-2,3-dioxytetrahydrofuran und 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-trioxytetrahydrofuran:



Die Formel VI wird dadurch bestätigt, daß diese Verbindung leicht zu Tetraphenyldioxyketotetrahydrofuran (IX) oxydiert werden kann. Andererseits läßt uns diese Beobachtung für den Körper IX eben die Ketoformel IX und nicht die Oxydformel IXa wählen, da durch Oxydation einer sekundären Hydroxylgruppe nur ein Keton (wie IX) und nicht ein Oxyd erhalten werden kann.

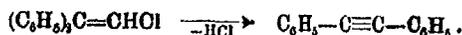
Nachdem die Struktur der erhaltenen Körper aufgeklärt ist, bleibt noch zu erörtern, wie man sich den Mechanismus der Bildung des Pentabromides III aus dem Tetraphenylbutendiol vorstellen kann? Wenn man darauf auch keine sicher bewiesene Antwort geben kann, so lassen sich doch gewisse Hypothesen aufstellen. Zuerst bildet sich beim Einwirken von Brom wohl das γ -Oxyd, Tetraphenyldihydrofuran (I), das 2 Atome Brom normal an die Doppelbindung addiert (möglicherweise noch zwei andere Atome Brom an den Sauerstoff):



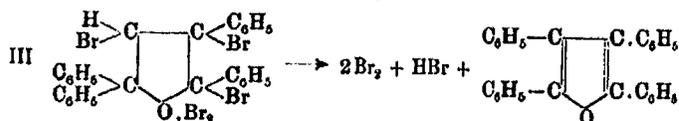
Nun wird sofort 1 Mol. Bromwasserstoff vom Kohlenstoff 3 unter Wanderung einer Phenylgruppe und Bildung einer 2,8-Äthylenbindung abgespalten; dann werden wieder 2 Bromatome an diese Doppelbindung addiert:



Die Abspaltung der Elemente des Bromwasserstoffs von einem Kohlenstoffatom erinnert an ähnliche Vorgänge, z. B. in der Diphenyläthylenreihe, wo dann gleichfalls die Wanderung eines Phenyls stattfindet. So erhält man aus Diphenylchloräthylen Tolan:



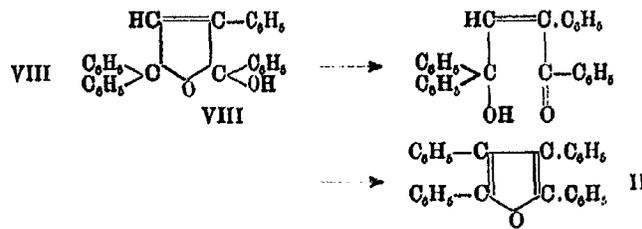
Die Umwandlung des Pentabromids in das Lepiden müßte analog verlaufen: außer 4 Atomen Brom werden auch hier die Elemente des Bromwasserstoffs von einem Kohlenstoffatom, und zwar Kohlenstoff 4, abgespalten, wobei wiederum ein Phenyl wandert (von 5 nach 4). Das Lepiden wird von entstandenem



Brom zu Dibromlepiden bromiert. Denselben Weg geht auch die Reaktion beim Einwirken von Magnesium auf das Pentabromid, nur wird das Brom vom Metall abgefangen, so daß die weitere Bromierung von Lepiden entfällt.

Die Bildung von Lepiden aus dem Äthyläther VII durch Mineralsäuren wird wohl etwas komplizierter verlaufen. Der

Äther wird zur Hydroxyverbindung verseift, die wahrscheinlich in ihrer Oxyketoform reagiert und unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Phenylwanderung und Ringschließung Lepiden bildet:



Wir sehen, daß die Bromierung des Tetraphenylbutendiols ganz anders als bei den bisher untersuchten Äthylenglykolen verläuft. Die erhaltenen Furanerivate zeichnen sich durch erhebliche Reaktionsfähigkeit aus, und das Studium dieser Reaktion mit Äthylenglykolen, die verschiedene aliphatische oder aromatische Radikale enthalten, kann zu interessanten Einblicken in die Chemie des Furanrings führen.

Beschreibung der Versuche

Dibromid des 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-tribrom-tetrahydro-furans (III)

10 g α -Tetraphenylbutendiol vom Schmp. 97° wurden in 12 ccm Chloroform gelöst, und allmählich unter Kühlung mit Eiswasser unter öfterem Umschütteln zu einer Lösung von 3,9 ccm Brom in 12 ccm Chloroform zugegeben. Brom und Chloroform waren vorher gut getrocknet. Das Reaktionsgemisch nimmt eine dunkle Färbung an; nach einigen Minuten oder auch sofort scheiden sich schwere orangefarbene Krystalle ab. Bei der Reaktion ist auch Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und im trockenen Luftstrome getrocknet. Ausbeute 15 g (76% d. Th.).

Gibt man umgekehrt die Bromlösung zu der Lösung des Glykols hinzu, so bildet sich das γ -Oxyd (I), das in Chloroform schwer löslich ist; es fällt daher aus der Lösung aus und reagiert nur langsam mit Brom weiter. Schließlich bekommt

man dasselbe Pentabromid, das man leicht von dem Oxyd trennen kann, da das Pentabromid zu Boden sinkt, das Oxyd aber auf der Oberfläche des Chloroforms schwimmt. Am besten bekommt man das Pentabromid aus dem fertigen γ -Oxyd. 10 g γ -Oxyd wurden gut zerrieben und mit 12 cem Chloroform in einem Erlenmeyer-Kolben vermischt. Der Kolben wurde mit einem Stopfen, der mit zwei Öffnungen für ein Chlorealciumrohr und einen Tropftrichter versehen war, verschlossen. Dann wird unter Kühlung und Umrühren in mehreren Portionen eine Lösung von 4 cem Brom in 12 cem Chloroform zugegeben. Die Reaktion war nach 15 Minuten beendet. Ausbeute 19 g (92% d. Th.).

Das Pentabromid (III) ist sehr unbeständig, riecht nach Brom, scheidet an feuchter Luft Bromwasserstoff ab, läßt sich nicht umkrystallisieren, und zersetzt sich beim Schmelzen. Es ist in Chloroform nur wenig löslich, noch schwerer in Benzol oder Kohlenstofftetrachlorid. Diese Lösungsmittel verändern das Pentabromid nicht.

0,2510, 0,2827, 0,2856 g Subst.: 0,4028, 0,4566, 0,4590 CO_2 , 0,0634, 0,0688, 0,0646 g H_2O .

I. Bestimmung von Brom (nach Stepanoff):

0,9808 g Subst.: 51,5 cem $\text{Ag}\cdot\text{NO}_3$ (Titration nach Brom 0,003789).

II. Bei Verbrennung nach Dennstedt:

0,1060 g Subst.: 0,0544 g Br.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br}_5\text{O}$

Ber. C	43,49	H	2,74	Br	51,72
Gef. „	43,71, 44,06, 43,88	„	2,33, 2,72, 2,63	„	50,57, 51,32

Beim Erwärmen in trockenem Zustande fängt das Pentabromid bei 60° an rot zu werden, dann wird es weiß, unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff und Hinterlassen von Dibromlepiden. Dieses letztere wird völlig rein und in fast theoretischer Ausbeute beim Erwärmen des Pentabromids mit Chloroform auf 30 — 40° unter lebhafter Reaktion erhalten.

Um die Zersetzung des Pentabromids quantitativ zu verfolgen, wurde eine bestimmte Menge der Substanz auf 130° in einem Strome trockenen Stickstoffs zersetzt und das ausgetriebene Brom in eine Jodkaliumlösung geleitet. 0,8390 g Substanz lieferten 0,06338 g Br (7,55%), also weniger als ein Atom Brom pro Molekül (ber. 10,34%).

Auch die Zersetzung in Chloroform wurde quantitativ verfolgt; das Brom und der Bromwasserstoff sowie auch das Chloroform wurden mit einem Luftstrom fortgeführt und in Wasser aufgefangen. Dann wurde das Chloroform abgetrennt, im Chloroform und in einem bestimmten Teile der wäßrigen Lösung das freie Brom, im anderen Teile des Wassers das gesamte Brom (das freie und das in Form von Bromwasserstoff vorhandene) bestimmt.

0,2112 g Subst. Br im Chloroform 0,002354 g, im Wasser 0,003097 g, im ganzen 2,59%, das gesamte Brom in der wäßrigen Lösung 0,06225 g.

Es wurden also im ganzen 30,59% Brom abgespalten (berechnet für 3 Bromatome 31,08%), und zwar 28% in Form von Bromwasserstoff und nur 2,59% als freies Brom.

Das Pentabromid hat sich im zugeschmolzenen Glasrohr nach einem Monat in ein schwarzes Harz unter Abscheidung von Bromwasserstoff verwandelt.

2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3, 4-tribrom-tetrahydrofuran (IV)

10 g Pentabromid werden in einem Becherglas unter Kühlung und Zerreiben mit einem Glasstab mit wenig trockenem Äther behandelt. Der Äther wird sofort durch das frei werdende Brom gefärbt, man gießt ihn ab und gibt eine neue Portion Äther zu. Gewöhnlich bleibt schon die dritte bis vierte Portion farblos; um sicher zu sein, wechselt man den Äther 5—7 mal. Ausbeute 4—5 g (etwa 50—60% d. Th.).

Das erhaltene Tribromid bildet gelbe Krystalle, die unter Zersetzung bei 110° schmelzen. Bei der Einwirkung von Alkohol oder bei der Verseifung liefert das Tribromid dieselben Produkte, wie das Pentabromid. Das Tribromid ist an der Luft unbeständig und muß am Tage der Bereitung analysiert werden, da sonst zu wenig Brom und zu viel Kohlenstoff gefunden wird.

0,2164, 0,2666 g Subst.: 0,4344, 0,5430 g CO₂, 0,0672, 0,0832 g H₂O.

Bestimmung von Brom (nach Stepanoff):

0,2317 g Subst.: 29 ccn AgNO₃-Lösung (Titration nach Brom 0,003739).

$C_{10}H_{11}Br_2O$	Ber. C 54,82	H 3,45	Br 89,12
	Gef. „ 55,19, 55,55	„ 3,48, 3,49	„ 88,76

Dibromlepiden

Dibromlepiden entsteht durch Zersetzung des Pentabromids in Form weißer Nadeln (Schmp. 192°).

0,2091 g Subst.: 0,4865 g CO_2 , 0,0870 g H_2O .

$C_{10}H_{10}Br_2O$	Ber. C 63,40	H 3,42
	Gef. „ 63,45	„ 3,58

Da Zinin als Schmp. 190° angibt, haben wir Dibromlepiden nach Zinin aus Lepiden dargestellt und mit dem unsrigen verglichen.

Beide Präparate schmolzen einzeln und vermischt bei 192°.

Beim Oxydieren von Dibromlepiden mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung haben wir erhalten: 1. Dibromoxylepiden; 2. eine kleine Menge grünlich-gelber Krystalle (Schmp. 84°, Brombenzil?), die nicht näher untersucht wurden. 3. Benzoesäure; 4. eine Säure, die nach ihrem Schmp. (250°) und Analyse des Silbersalzes als p-Brombenzoesäure erkannt wurde.

0,0517 g des Silbersalzes ergaben nach dem Veraschen, Benetzen mit Salpeter- und Bromwasserstoffsäure, Verdampfen und vorsichtigem Glühen 0,0321 g Bromsilber.

$C_7H_4BrO_2Ag$	Ber. Ag 35,05	Gef. Ag 35,67
-----------------	---------------	---------------

Dibromdibenzoylstilben („Dibrom-oxylepiden“)

Dieses Produkt wurde aus Dibromlepiden durch Oxydation mit Permanganat oder Chlor (in essigsaurer Lösung) erhalten. Es bildet sich auch neben Dibromlepiden bei dreitägigem Stehen einer Lösung von Pentabromid in feuchtem Chloroform (Ausbeute bis 40% d. Th.), Schmp. 222°.

0,0790 g Subst.: 0,1792 g CO_2 , 0,0249 g H_2O .

$C_{22}H_{16}Br_2O_2$	Ber. C 61,54	H 3,82
	Gef. „ 61,86	„ 3,58

2,3,4,5-Tetraphenylfuran (Lepiden)

Lepiden (II) wurde erhalten, entweder durch Einwirkung von Magnesium auf das Penta- (III) oder Tribromid (IV) oder aus dem Äther VII. Auch beim Schmelzen des letzteren,

wenn er nicht frei von dem Bromid vom Schmp. 117° ist, bildet sich Lepiden. Zur Darstellung aus dem Tribromid wird ein Gemisch dieser Verbindung mit Magnesium mit trockenem Äther übergossen. Die zuerst langsame Reaktion wird bald energisch, so daß das Reaktionsgemisch gekühlt werden muß. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute an Lepiden beträgt nur 10—20% d. Th.; es werden auch viele Kondensationsprodukte gebildet. Mit Zink bekommt man überhaupt kein Lepiden, sondern, wie es scheint, nur Kondensationsprodukte, von denen ein krystallinisches vom Schmelzpunkt 254° isoliert wurde.

Aus dem Tetraphenyläthoxydihydrofuran (VII) oder aus dem Methoxyderivat kann Lepiden sehr rein und in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden. So lieferten 2 g des Methoxyderivates beim Erwärmen auf 70—80° mit 10 ccm Essigsäure und einem Tropfen Bromwasserstoffsäure 1,7 g Lepiden in schneeweißen Tafeln (Schmp. 172°).

0,1092 g Subst.: 0,6589 g CO₂, 0,0980 g H₂O.

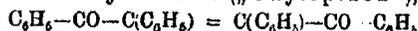
Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

0,1090 g Subst.: 12,66 g Benzol, $\Delta = 0,12^\circ$.

C ₁₂ H ₂₀ O	Ber. C 90,27	H 5,42	M 372,16
	Gef. „ 90,21	„ 5,51	„ 366

Um endgültig die Identität dieser Substanz mit dem Lepiden von Zinin zu beweisen, wurde sie der Oxydation unterworfen, um das von Zinin beschriebene „Oxylepiden“ zu bekommen.

Dibenzoylstilben („Oxylepiden“),



Zinin hat Oxylepiden durch Einwirken von Chlor auf eine siedende Eisessiglösung von Lepiden dargestellt. Auch unser Präparat ergab unter diesen Bedingungen Oxylepiden in fast theoretischer Ausbeute. Außerdem haben wir Lepiden auch mit Kaliumpermanganat oxydiert. 4 g Lepiden wurden in 100 ccm Aceton gelöst und 3 Tage am Rückflußkühler unter allmählicher Zugabe von 2 g gepulvertem Permanganat gekocht.

Die Oxydation ergab Oxylepiden, Benzil und Benzoesäure. Wir haben die Bildung von Oxylepiden als Nebenprodukt auch

bei der Einwirkung von Alkohol auf das Pentabromid (bei Darstellung des Äthoxyderivates VII) beobachtet. Wahrscheinlich wurde die in Lösung gebliebene Äthoxyverbindung durch Bromwasserstoff in Lepiden verwandelt, und dieses dann durch das abgespaltete Brom zu Oxylepiden oxydiert.

Oxylepiden stellt weiße Krystalle (Schmp. 212°) vor.

0,0938 g Subst.: 0,3154 g CO₂, 0,0465 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₀ O ₂	Ber. C 86,38	H 5,18
	Gef. „ 86,62	„ 5,24

Äthyl- und Methyl-äther des 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofurans (VII)

15 g Pentabromid werden in kleinen Portionen unter Kühlung mit Wasser zu einem Überschuß von 96prozent. Alkohol zugegeben. Pentabromid geht in Lösung, aber bald fallen weiße Krystalle der Äthoxyverbindung (VII) aus. Der Alkohol färbt sich dabei durch freigewordenes Brom, das an seinem Geruche und an der Probe mit Jodkalium leicht zu erkennen ist.

Die Krystalle werden abgesaugt, an der Luft oder im Vakuum getrocknet, und aus Ligroin umkrystallisiert, Schmelzpunkt 116—117°. Ausbeute 7 g (86% d. Th.).

0,1307 g Subst.: 0,4133 g CO₂, 0,0734 g H₂O.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

0,1069 g Subst.: 10,4 g Benzol, $\Delta = 0,13^\circ$.

C ₃₀ H ₁₈ O ₂	Ber. C 86,08	H 6,27	M 418,2
	Gef. „ 86,24	„ 6,28	„ 403,8

Ganz in derselben Weise wird auch das Methoxyderivat (Schmp. 128°) dargestellt. Ausbeute 70% d. Th.

0,1904 g Subst.: 0,6000 g CO₂, 0,0972 g H₂O.

C ₂₈ H ₁₈ O ₂	Ber. C 86,10	H 5,98
	Gef. „ 85,94	„ 5,71

Beide Verbindungen lösen sich in heißem Ligroin und fallen beim Erkalten fast vollständig aus. Das Äthoxyderivat ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, weniger in heißem Alkohol. Aus den zwei letzteren Lösungsmitteln kann es in glänzenden Tafeln erhalten werden. Die Methoxyverbindung ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Methylalkohol.

Der Äthyläther (VII) kann leicht durch Erwärmen mit Methylalkohol und etwas Eisessig oder Alkali in das Methylderivat übergeführt werden, das letztere läßt sich in derselben Weise mit Äthylalkohol in das Äthylderivat umwandeln.

Beim Erwärmen in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Mineralsäuren liefern beide Äther Lepiden. Wäßrige Essigsäure spaltet die Äthyl- bzw. Methylgruppe unter Bildung des 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofurans (VIII) ab.

Beim Vermischen mit Magnesium-jod-methyl wird kein Gas entwickelt, womit die Abwesenheit von Hydroxylgruppen bewiesen ist.

Weder das Äthoxy-, noch das Methoxyderivat lassen sich mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin oder Palladium reduzieren. Beim Behandeln mit Zink und Essigsäure wurde dieselbe Substanz vom Schmp. 254° erhalten, die auch aus Pentabromid unter diesen Bedingungen entstand.

Zur Oxydation des 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-äthoxy-2,5-dihydrofurans wurden 5 g in 40 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 2,5 g Chromsäureanhydrid in 20 ccm Eisessig unter Kühlung mit Wasser (etwa bei 7°), allmählich zugegeben. Die Reaktion war in 20—25 Minuten beendet; die Essigsäure wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und der Äther (mit den Resten von Essigsäure) wieder im Vakuum abgedampft. Die Oxydationsprodukte wurden nun in heißem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten fielen aus der Lösung 2,5 g Krystalle (Produkt IX) aus, die nach einer neuen Krystallisation aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 145—146° zeigten. Die Mutterlauge wurde eingeeengt, beim Erkalten wurden 0,3 g Benzil erhalten, das nach seinen Eigenschaften und durch Mischschmelzprobe identifiziert wurde. Nachdem der Rest des Methylalkohols abdestilliert war, blieb ein Gemisch zurück, das aus dem Produkt IX, Benzoesäure, Benzil und Benzophenon bestand. Die Benzoesäure wurde mit warmem Wasser herausgelaugt, der Rest in Methylalkohol gelöst und mit etwas Kaliumacetat erwärmt. Dadurch wurden die Krystalle 145—146° (XI) in andere, vom Schmp. 176° verwandelt. Diese neue Substanz (IX) ist sehr schwer löslich und konnte daher leicht abfiltriert werden.

Die Mutterlauge ergab, nach Abdestillieren des Alkohols und Entfernen der Benzoesäure mit Alkalilauge aus dem Rückstande, Benzophenon, das nach Destillation als Krystalle (Schmp. 49°, Mischprobe) erhalten wurde. Dieses Benzophenon lieferte mit Hydroxylamin Benzophenoxim (Schmelzpunkt 141°, Mischprobe). Dieselben Produkte wurden auch bei der Oxydation des Methoxyderivates erhalten.

Die beiden Äther liefern in essigsaurer Lösung dasselbe Oxim, Semicarbazon und Hydrazon, wie das Tetraphenyl-2-oxydihydrofuran.

2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofuran (VIII)

6 g des Äthyläthers VII wurden mit 40 ccm Essigsäure von 80% und 2 g Kaliumacetat vermischt und auf 70–90° auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach kurzer Zeit sich bildende Niederschlag wurde filtriert, getrocknet und aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Schmelzpunkt 144°. Ausbeute 5,2 g (92,2% d. Th.).

0,1369 g Subst.: 0,4331 g CO₂, 0,0646 g H₂O.

C ₂₈ H ₂₂ O,	Ber. C 86,13	H 5,83
	Gef. „ 86,28	„ 5,28

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Petroleumäther. Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe wurde nach Tschugaeff-Zerewitinoff bewiesen.

0,8200 g Substanz ergaben mit Magnesiumjodmethyl 19 ccm Methan (10°, 764 mm) oder 18,2 ccm (0°, 760 mm).

C ₂₈ H ₂₁ O(OH)	Ber. 18,4 ccm
---------------------------------------	---------------

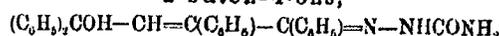
Die Oxyverbindung liefert beim Erwärmen mit Äthylalkohol und etwas Essigsäure das Äthoxyderivat VII, auch konnten ein Oxim, Semicarbazon und Hydrazon in essigsaurer, aber nicht in alkoholischer Lösung erhalten werden.

Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid lieferte dieselben Produkte, wie der Äthyläther VII.

Wenn man auf dieses Tetraphenyl-oxy-dihydrofuran Brom unter den für die Darstellung des Pentabromids (III) oben angegebenen Bedingungen einwirken läßt, resultiert auch hier ein orangefarbener Körper, der beim Waschen mit Äther gelb

wird. Bei der Bromierung ist keine Bildung von Bromwasserstoff zu bemerken. Die erhaltenen Produkte scheinen mit dem früher beschriebenen Penta- und Tribromid identisch zu sein. Jedenfalls werden sie ebenso weiß beim Erwärmen; der gelbe Körper schmilzt unter Zersetzung bei 110° und bildet mit Äthylalkohol die Äthoxyverbindung VII. Wir geben diese Mitteilungen aber mit Vorbehalt, da die Produkte nicht näher untersucht wurden.

Semicarbazon des 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-ons,



2 g des Äthyläthers VII wurden in 20 ccm Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Kaliumacetat in 10 ccm Essigsäure von 60% versetzt. Nach 4 Stunden wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle filtriert und aus Aceton umkrystallisiert. Nadeln, Schmp. 264° . Ausbeute 1,6 g.

0,2417 g Subst.: 20,2 ccm N (15° , 752 mm).

$C_{27}H_{26}O_2N_2$ Ber. N 9,42 Gef. N 9,63

Oxim des 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-ons,
 $(C_6H_5)_2COH-CH=C(C_6H_5)-C(C_6H_5)=NOH$

2,3,5,5-Tetraphenyl-2-methoxy-2,5-dihydrofuran wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Kaliumacetat in 10 ccm Essigsäure (70%) vermischt und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandenen Krystalle wurden filtriert und aus Aceton umkrystallisiert; sie sind ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schmp. 168° . Ausbeute 1,3 g.

0,5379 g Subst.: 19,5 ccm N ($15,5^{\circ}$, 751 mm).

$C_{23}H_{22}O_2N$ Ber. N 8,47 Gef. N 4,17

Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt wird das Oxim wieder fest und schmilzt dann bei 192° . Auch werden die Krystalle vom Schmp. 192° bei der Darstellung des Oxims als Nebenprodukt erhalten.

Dasselbe Oxim (Schmp. 168° , Mischprobe) konnte auch aus dem Tetraphenyl-2-oxydihydrofuran und seinem Äthyläther erhalten werden.

Hydrazon des 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxy-
2-buten-4-on,

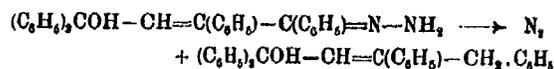
2 g Tetraphenyl-2-oxy-dihydrofuran wurden in 25 ccm Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 0,5 g Hydrazinhydrat in 5 ccm Essigsäure vermischt und 5 Minuten auf 60—70° erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus, das abgetrennt, im Exsiccator getrocknet und dann in Äther aufgelöst wurde. Aus der ätherischen Lösung wurden Krystalle erhalten, die unter Zersetzung bei 222° schmolzen.

0,5 g dieses Hydrazons wurden etwas über den Schmelzpunkt erwärmt, wobei es sich unter Gasentwicklung zersetzte. Der Rückstand, aus Aceton umkrystallisiert, ergab Nadeln vom Schmp. 191°.

0,0979 g Subst.: 0,3225 g CO₂, 0,0554 g H₂O.

C ₂₈ H ₂₄ O	Ber. C 89,32	H 6,43
	Gef. „ 89,83	„ 6,38

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Hydrazon sich, wie gewöhnlich, unter Abscheidung von Stickstoff zersetzt hat.

2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-keto-tetrahydro-
furan

7 g der Äthoxyverbindung VII wurden in warmer Essigsäure gelöst und zur erkalteten Lösung bei Zimmertemperatur in kleinen Portionen eine Lösung von 8,5 g Chromsäureanhydrid in 40 ccm Eisessig zugegeben. Die Reaktion ist in einer halben Stunde beendet. Das Gemisch wird mit 2 Volum Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird bis zur Hälfte eingeeengt, die Säuren mit Wasser ausgewaschen, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen. Aus der Lösung scheiden sich bald fast vollständig reine Krystalle vom Schmp. 145—146° aus. Ausbeute 3,6 g (50,9% d. Th.).

Von anderen Oxydationsprodukten wurden erhalten: 0,4 g Benzil, 1,2 g Benzoesäure, 0,3 g Benzophenon und 0,4 g eines

Gemisches, das aus Krystallen vom Schmp. 145° (IX), 176° (XI) und 150° (X) bestand.

Die Krystalle vom Schmp. 145—146° bilden ziemlich große Rechtecke und sind leicht löslich in Aceton, weniger in Benzol und Äther, noch weniger in Methylalkohol.

0,1934 g Subst.: 0,5651 g CO₂, 0,0900 g H₂O.

Molekulargewicht in Benzol (kryoskopisch):

0,1032 g Subst.: 10,16 g Benzol, $\Delta = 0,18^\circ$. — 0,1032 g Subst.: 13,82 g Benzol, $\Delta = 0,095^\circ$.

C ₂₀ H ₁₂ O ₄	Ber. C 79,58	H 5,25	M 422,18
Gef. „	79,69	„ 5,21	„ 398,5, 401

Die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen wurde nach Tschugaeff-Zerewitinoff bewiesen.

0,0920 g Subst.: 10 ccm Methan (10°, 761 mm) oder 9,54 ccm (0°, 760 mm).

C₁₆H₁₀O₂(OH), Ber. 9,77 ccm

Diese Substanz ist unbeständig, indem sie sich beim Schmelzen oder bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien teils zersetzt, teils in isomere Krystalle (Schmp. 176°) umwandelt. Unter den Produkten der Zersetzung wurden Benzophenon und Benzoesäure aufgefunden. Die Oxydation mit Chromsäure (in Eisessig) lieferte Benzophenon, Benzoesäure und grünlich gelbe Krystalle, die nach ihrer Farbe, Schmelzpunkten (150°) und Zusammensetzung als das 1,3,3-Triphenyl-3-oxypropandion erkannt wurden.

0,1032 g Subst.: 0,3030 g CO₂, 0,0437 g H₂O.

Molekulargewicht in Benzol (kryoskopisch):

0,0709 g Subst.: 8,98 g Benzol, $\Delta = 0,125^\circ$.

C ₂₁ H ₁₆ O ₃	Ber. C 79,71	H 5,22	M = 316
Gef. „	80,07	„ 4,74	M = 322

Unsymm. Diphenyl-dibenzoyl-äthylenglykol (XI),

(C₆H₅)₂COH—COH(COC₆H₅)₂

Wie schon oben angegeben, kann dieses Glykol aus dem Tetraphenyl-dioxy-keto-tetrahydrofuran durch Isomerisation erhalten werden. Am besten wirken schwache Alkalien, wie Ammoniak oder Kaliumacetat. So ergaben 0,4 g des Ausgangsmaterials mit 10 ccm Alkohol und einigen Kryställchen

Kaliumacetat zum Sieden erhitzt, 0,3 g Krystalle (Nadeln) vom Schmp. 176°.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in warmem Äther und Alkohol, etwas leichter in Benzol und Aceton.

0,1219 g Subst.: 0,3572 g CO₂, 0,0567 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Ber. C 79,58	H 5,25
Gef. „	79,92	„ 5,21

Die Verbindung enthält zwei Hydroxylgruppen; wegen der Schwerlöslichkeit reagiert die Substanz mit Magnesiumjodmethyl jedoch erst beim Erwärmen.

0,1020 g Subst.: 11,3 ccm Methan (10°, 761 mm) oder 10,3 ccm (0°, 760 mm).

C₂₃H₂₀O₂(OH)₂ Ber. 10,83 ccm

0,8 g dieses Glykols wurden auf einem Glycerinbade bis 180° erwärmt, und die erhaltenen Produkte nach Erkalten aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es fielen Nadeln (Schmelzpunkt 119°) aus, von denen 0,31 g erhalten wurde. Die Mutterlauge ergab nach Abdestillieren des Methylalkohols, Lösen des Rückstandes in Ligroin und Impfen mit einem Benzophenonkryställchen 0,31 g Benzophenon (Schmp. 49°, Mischprobe).

Die Krystalle vom Schmp. 119° wurden analysiert.

0,0704 g Subst.: 0,1940 g CO₂, 0,0381 g H₂O.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (kryoskopisch):

0,065 g Subst.: 8,82 g Benzol, Δ = 0,17°.

C ₁₃ H ₁₁ O ₂	Ber. 74,97	H 5,04	M = 240,1
Gef. 75,16	„ 5,26	„ 5,26	M = 237,2

Die Substanz enthält eine Hydroxylgruppe.

0,095 g Subst.: 9,5 ccm Methan (7°, 761 mm) oder 9,2 ccm (0°, 760 mm).

C₁₆H₁₁O₄(OH) Ber. 9,01 ccm

2,2,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-brom-tetrahydrofuran (V)

10 g Pentabromid (III) wurden mit Eisessig gewaschen und mit 30 ccm Essigsäure vermischt. Dann wurden unter Umschütteln allmählich 3 ccm Wasser zugegeben. Nach 1½ Stdn. wurde das weiß gewordene Produkt filtriert, im Vakuum getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Es wurden Krystalle

erhalten, die bei 176—178° unter Zersetzung schmelzen, in Benzol, Aceton und Chloroform beim Erwärmen leicht, in Äther oder Toluol schwer löslich sind.

0,1147 g Subst.: 0,2017 g CO₂, 0,0487 g H₂O.

Bestimmung von Brom (nach Stepanoff):

0,1264 g Subst.: 5,6 ccm AgNO₃-Lösung (Titration nach Brom 0,008739).

C ₂₈ H ₂₀ O ₃ Br	Ber. C 68,99	H 4,76	Br 16,41
	Gef. „ 69,35	„ 4,73	„ 16,57

Es wurden nach Tschugaeff-Zerewitinoff 2 Hydroxylgruppen gefunden:

0,1202 g Subst.: 12,3 ccm Methan (8°, 757 mm) oder 11,8 ccm (0°, 760 mm).

C₂₈H₂₁OBr(OH)₂ Ber. 11,06 ccm

Durch verdünnte Natriumalkoholatlösung wird Bromwasserstoff abgespalten. Die Krystallisation des Produktes aus Methylalkohol ergab viereckige Platten, die bei 90° schmolzen und an der Luft verwitterten; aus Ligroin wurden Nadeln vom Schmp. 105° erhalten.

0,1421 g Subst.: 0,4314 g CO₂, 0,0708 g H₂O.

C ₂₈ H ₂₂ O ₃	Ber. C 82,72	H 5,46
	Gef. „ 82,80	„ 5,58

Der Körper konnte wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden.

2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-trioxy-tetrahydrofuran (VI)

3 g 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-brom-tetrahydrofuran (V) wurden mit 30 ccm Aceton vermischt und mit einer Lösung von 1 g Kaliumcarbonat in 3 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln ein wenig erwärmt, bis das Ausgangsmaterial in Lösung gegangen war. Dann wurde das Aceton im Vakuum abdestilliert, das Produkt mit Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle (Schmp. 150—170°) sind aber noch mit dem Bromid und, wie es scheint, auch mit einer bromfreien Substanz verunreinigt und müssen noch mehrmals umkrystallisiert werden. Die reine

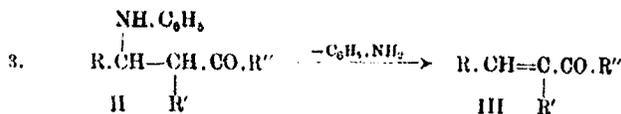
Substanz schmilzt bei 190° und ist leicht löslich in Äthyl- oder Methylalkohol, schwerer in Benzol und unlöslich in Ligroin.

0,1365 g Subst.: 0,3984 g CO₂, 0,0693 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Ber. C 79,21	H 5,70
	Gef. „ 79,60	„ 5,68

0,5 g der Substanz wurden mit 0,2 g Chromsäureanhydrid in Eisessig oxydiert. Es wurden Krystalle vom Schmp. 145 bis 146° erhalten, die sich als identisch mit dem 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-keto-tetrahydrofuran erwiesen [Mischprobe, Isomerisation zu Krystallen vom Schmp. 176°, Bildung des Oxydiketons von Kohler (X) bei der Oxydation].

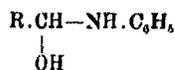
Leningrad, im Dezember 1931.



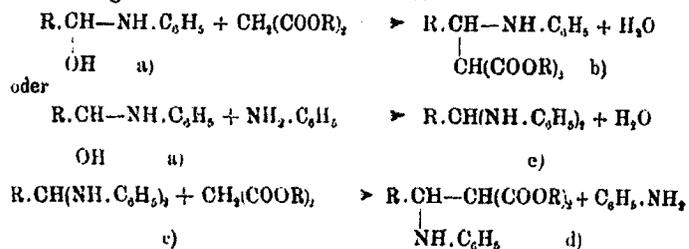
Dieser Reaktionsverlauf entspricht ganz dem Schema, welches R. Schiff¹⁾ [vgl. K. W. Rosenmund u. Th. Böhm²⁾] vor Jahren gegeben hat; er wurde ermittelt an dem Beispiel der Kondensation aromatischer Aldehyde mit Dibenzylketon, da hier der unter III formulierte Äthylenkörper (R u. R' = C₆H₅, R'' = CH₂·C₆H₅) unter den Bedingungen der Kondensation kein Anilin addiert, wie dies aber bei den von Schiff untersuchten Beispielen der Fall ist.

In den unter 1, 2, 3 angeführten Reaktionen, die einzeln realisierbar sind, befinden sich keine hypothetischen Zwischenprodukte, deren Auftreten natürlich nicht ausgeschlossen wäre.

So haben z. B. Rosenmund und Böhm²⁾ gezeigt, daß bei gewissen Aldehyden die Hydrate der Schiff'schen Basen



in Form von Salzen isolierbar und so beständig sind, daß sie den weiteren Ablauf der Reaktion hindern. Solches mag bei manchen Aldehyden der Fall sein. Man möchte jedoch nicht soweit gehen, aus den Experimenten von Rosenmund und Böhm²⁾ zu schließen, daß für das Zustandekommen des Äthylenkörpers die Bildung der Schiff'schen Base Vorbedingung sei, da hierdurch die Reaktionsanalogie mit den sekundären Aminen ganz verloren ginge. Hydrate nach Art der von Rosenmund und Böhm²⁾ isolierten können dann als Zwischenprodukte in Betracht kommen, wenn sie genügend unbeständig sind, um weiter reagieren zu können, die weitere Reaktion wird dann wohl über die Schiff'sche Base gehen. Ein Reaktionsverlauf wie



¹⁾ R. Schiff, Ber. 30, 601 (1897); 31, 206 (1898).

²⁾ K. W. Rosenmund u. Th. Böhm, Ann. Chem. 437, 133 (1924).

wäre aber nicht absolut ausgeschlossen, wenn auch wenig wahrscheinlich. Bei aliphatischen Aldehyden ist ja bekannt, daß sie Kondensationsprodukte der Formel c) ganz leicht bilden.¹⁾ Hier würde dann der Reaktionsverlauf ganz dem bei Verwendung sekundärer Amine entsprechen, der hauptsächlich an dem Beispiel des Piperidins untersucht wurde.

Um zu zeigen, daß der skizzierte Reaktionsverlauf nicht etwa auf Dibenzylketon beschränkt ist, wurde die Kondensation auf Desoxybenzoin und auch Acetylaceton mit Aldehyden unter dem Einfluß von Anilin übertragen. Die Versuche sind in Tab. A zusammengestellt und zeigen, daß auch hier als Zwischenprodukt stets der nach Gleichung 2 zu erwartende Anilinadditionskörper II ($R'' = C_6H_5$) erhalten wird, der nicht durch nachträgliche Addition von Anilin an vorgebildetem Äthylenkörper III ($R'' = C_6H_5$) entstanden sein kann, da letzterer Anilin unter den Bedingungen der Kondensation nicht aufnimmt (Versuch 4, Tab. A).

Tabelle A

Kondensation von Methylenkörpern mit Aldehyden
mittels primärer Amine (Anilin)

	Ansatz der Kondensation	Lösungs- mittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
1.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 Mol. Anilin	Alkohol	Bei Zimmer- temperatur mehrere Wochen	Anilinobenzaldehydbenzoin ¹⁾ (Formel II, R, R' u R'' = C ₆ H ₅) Rohprodukt Schmp. 170-173°, Ausbeute 65% d. Th.
2.	2 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 Mol. Anilin	„	desgl.	Anilinobenzaldehydbenzoin. Rohprodukt Schmp. 172°
3.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzalanilin	„	desgl.	Anilinobenzaldehydbenzoin ²⁾ . Rohprodukt Schmp. 168-170°, Ausbeute 65% d. Th.
4.	Anlagerung von Anilin an Benzaldehydbenzoin	„	Bei Zimmertemp. mehrere Wochen u. dann auf dem Wasserbad 2 Tag.	Negativ (keine Bildung von Anilino- benzaldehydbenzoin)

¹⁾ A. Eibner, Ber. 30, 1444 (1897).

²⁾ Dieses Addukt ist identisch mit dem nach 3. erhaltenen, wie durch direkten Vergleich und N-Bestimmung ermittelt wurde, die 3,98% N (ber. 3,7) ergab.

³⁾ Francis E. Francis, Journ. Chem. Soc. 75, 867 (1899).

Zwischenprodukte der bezeichneten Art sind aber bisher nicht isoliert worden, so daß ihr immerhin nicht unmögliches Vorkommen vorläufig problematisch ist.

W. Dilthey und W. Nagel¹⁾ haben als weiteres sekundäres Amin Diäthylamin geprüft und gefunden, daß hiermit die Kondensation von Aldehyden mit Dibenzylketon ebenfalls primär zu einem Diäthylaminaddukt führt, welches spontan das Amin abgibt und in den Äthylkörper übergeht.

Wie die folgende Tab. B zeigt, wurde diese Reaktion auf breitere Basis gestellt durch Einbeziehung von Desoxybenzoin, Acetessigester, Acetylaceton sowie von Benzaldehyd, Anisaldehyd, Formaldehyd, Piperonal und als sekundäre Amine außer Piperidin, Diäthylamin und Monomethylanilin.

Als Resultat ergab sich, wenn überhaupt eine Reaktion eintrat, stets das Aminaddukt des Äthylkörpers auch dann, wenn, wie bei Versuch 3 (Tab. B), 2 Mol. Desoxybenzoin und 1 Mol. Benzaldehyd aufeinander einwirken konnten, also die Bildung eines Biskörpers²⁾ begünstigt war. Nur in zwei Fällen (Versuch 13 und 13a, Tab. B), beide in Benzollösung, erhielt man nach längerer Reaktionsdauer Biskörper, was weiter unten besprochen wird.

Die Aminaddukte entstehen auch dann, wenn der Äthylkörper unter den Bedingungen der Kondensation das Amin nicht addiert (Versuch 6, Tab. B).

Während Anilin leicht und glatt die Kondensation herbeiführt, kann das ihm sehr ähnliche und an Basenstärke gewiß nicht hinter ihm zurückstehende Monomethylanilin nicht zur Einleitung einer Kondensation von Aldehyd mit Desoxybenzoin verwandt werden (Versuch 17, 18, 19, Tab. B). Allerdings reagiert Monomethylanilin allein anscheinend auch nicht mit Benzaldehyd³⁾ (Versuch 20, Tab. B). Auch Diäthylamin erwies sich als negativ (Versuch 21, Tab. B.).

¹⁾ W. Dilthey u. W. Nagel, a. a. O.

²⁾ Als Biskörper ist das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Methylenkörper bezeichnet.

³⁾ E. Knoevenagel, Ber. 31, 2603 (1898).

Tabelle B
 Kondensation von Methylenkörpern mit Aldehyden
 mittels sekundärer Amine (Piperidin, Diäthylamin, Monomethylanilin)¹⁾

	Ansatz der Kondensation	Lösungs- mittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
1.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Piperidin	Alkohol	Zimmertemp. 2 Tage	Piperidinobenzaldehyd- benzoin (Formel V R, R', R'' = C ₆ H ₅) aus Benzol + Petroläther, Schmp. 155°, Ausb. 60% d. Th.
2.	2 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Piperidin	„	Zimmertemp. 1—2 Tage	Piperidinobenzaldehyd- benzoin, Rohprod. Schmp. 151 bis 154°, Ausbeute 75% d. Th.
3.	2 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + einige Tropf. Piperidin	„	Zimmertemp. 7 Tage	Piperidinobenzaldehyd- benzoin, Rohprodukt Schmp. 155—156°
3a.	Erhitzen des Piperidin- additionskörpers von Desoxybenzoin und Benzaldehyd in Eisessig	Eisessig	Auf dem Wasser- bad 1 Stunde	Benzaldehydbenzoin ²⁾ aus Alkohol, Schmp. 102°
4.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzal- dehydpiperidin	Alkohol	Zimmertemp. 2 Tage	Piperidinobenzaldehyd- benzoin, Rohprod. Schmp. 152 bis 154°, Ausbeute 62% d. Th.
5.	Anlagerung v. Piperidin an Benzaldehydbenzoin (Überschuß an Piperidin)	Piperidin	Zimmertemp. 1 Tag	Piperidinobenzaldehyd- benzoin aus Benzol + Petroläther Schmp. 155—156°
6.	Anlagerung v. Piperidin an Benzaldehydbenzoin	Alkohol	Zimmertemp. mehrere Wochen	Negativ (keine Bildung von Piperidino- benzaldehydbenzoin)
6a.	Benzaldehydbenzoin- hydrochlorid C ₆ H ₅ .CH. CH. CO. C ₆ H ₅ Cl C ₆ H ₅ + Piperidin (Überschuß)	Benzol	Zimmertemp.	Benzaldehydbenzoin (keine Bildung von Piperidino- benzaldehydbenzoin)
7.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Anisaldehyd + 1 1/4 Mol. Piperidin	Alkohol	Zimmertemp. mehrere Tage	Piperidinobenzaldehyd- benzoin aus Benzol + Petroläther Schmp. 148°, Ausb. 72% d. Th.
7a.	Erhitzen des Piperidin- additionskörpers von Desoxybenzoin und Anisaldehyd in Eisessig	Eisessig	etwa 50—60° wenige Minuten	Anisaldehydbenzoin ²⁾ aus heißem Alkohol, Schmp. 88°

¹⁾ Der I. G. Farbenindustrie A.-G. Werk Leverkusen, insbesondere Herrn Prof. Dr. Lecher sind wir für Überlassung reichlicher Mengen Piperidin zu herzlichem Dank verpflichtet.

²⁾ H. Stobbe u. K. Niedenzu, Ber. 34, 3900 (1901).

³⁾ A. Klages u. F. Tetzner, a. a. O.

Tabelle B (Fortsetzung)

	Ansatz der Kondensation	Lösungs- mittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
7b.	Anisaldehydesoxybenzoin- hydrochlorid + Piperi- din (Überschuß)	Benzol	Zimmertemp.	Anisaldehydesoxybenzoin Schmp. 118°
8.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Piperonal + 1 1/4 Mol. Piperidin	Alkohol	Zimmertemp. mehrere Wochen	Piperidinopiperonaldehydesoxy- benzoin aus Benzol + Petroläther Schmp. 169°, Ausbeute 66% d. Th.
8a.	Erhitzen des Piperidin- additionskörpers von Desoxybenzoin u. Pipe- ronal in Eisessig	Eisessig	etwa 50—60° wenige Minuten	Piperonaldehydesoxybenzoin ¹⁾ aus heiß. Alkohol, Schmp. 137°
8b.	Piperonaldehydesoxy- benzoinhydrochlorid + Piperidin (Überschuß)	Benzol	Zimmertemp.	Piperonaldehydesoxybenzoin (beide Isomere Schmp. 136° und 126°)
9.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Formaldehyd + 1 1/4 Mol. Piperidin	Alkohol	Zimmertemp. 5 Tage	Piperidinoformaldehydesoxy- benzoin ²⁾ aus warmem Petrol- äther, Schmp. 91°, Ausbeute 40% d. Th.
10.	1 Mol. Acetessigester + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Piperidin	"	Zimmertemp. mehrere Wochen	Ölbildung ³⁾ , auch Ruhemann u. Watson erhielten bei der Kondensation von Piperidino- benzalacetessigester ein Öl, das sie als Piperidinaddukt ansprachen
10a.	1 Mol. Acetessigester + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Piperidin	Ohne Lösungs- mittel	Zimmertemp. 3 Tage	Benzalbisacetessigester ⁴⁾ aus Benzol + Petroläther Schmp. 148—149°
11.	1 Mol. Acetylaceton + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 Mol. Piperidin	desgl.	Zimmertemp. 5 Tage	Piperidinobenzalacetylaceton ⁵⁾ aus Petroläther Schmp. 83 bis 85°, Ausbeute 55% d. Th.
12.	1 Mol. Acetylaceton + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Piperidin	Alkohol	Zimmertemp. mehrere Wochen	Negativ (Harzbildung)
13.	1 Mol. Acetylaceton + 1 Mol. Benzal- bispiperidin	Benzol	Zimmertemp. 10 Tage	Wenig Benzalbisacetylaceton ⁶⁾ aus Benzol + Petroläther Schmp. 160—161°

¹⁾ H. Stobbe u. F. I. Wilson, Ann. Chem. 374, 285 (1910).²⁾ C. Mannich u. D. Lammering, Ber. 55, 3524 (1922).³⁾ S. Ruhemann u. E. R. Watson, Journ. Chem. Soc. 85, 1178 (1904).⁴⁾ E. Knoevenagel, Ber. 31, 747 (1898).⁵⁾ Vgl. S. Ruhemann u. E. R. Watson, Journ. Chem. Soc. 85, 1176 (1904), die für Piperidinobenzalacetylaceton einen Schmp. von 93° angeben.⁶⁾ E. Knoevenagel, Ann. Chem. 281, 80 (1894).

Tabelle B (Fortsetzung)

	Ansatz der Kondensation	Lösungsmittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
13a.	2 Mol. Acetylaceton + 1 Mol. Benzalbis-piperidin	Benzol	Zimmertemp. 7 Tage	Wenig Benzalbisacetylaceton aus Benzol + Petroläther, Schmp. 163°
14.	1 Mol. Acetylaceton + 1 Mol. Anisaldehyd + 1 Mol. Piperidin	Ohne Lösungsmittel	Zimmertemp. mehrere Wochen	Negativ (Harzbildung)
15.	1 Mol. Acetylaceton + 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd + 1 Mol. Piperidin	Benzol-Petroläthergemisch	Zimmertemp. mehrere Monate	desgl.
16.	1 Mol. Acetylaceton + 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd + 1 Mol. Piperidin	Alkohol	desgl.	desgl.
17.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Monomethylanilin	„	Bei Zimmertemp. mehrere Wochen u. dann auf dem Wasserbad 2 Tag.	Negativ
18.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Anisaldehyd + 1 1/4 Mol. Monomethylanilin	„	desgl.	„
19.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Piperonal + 1 1/4 Mol. Monomethylanilin	„	desgl.	„
20.	1 Mol. Monomethylanilin + 1 Mol. Benzaldehyd	Ohne Lösungsmittel	Auf dem Wasserbad 6 Tage	„
21.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Diäthylamin	Alkohol	Bei Zimmertemp. mehrere Monate	„

Tertiäre Amine

Von besonderem Interesse bleibt die Frage nach der Wirkungsweise der tertiären Amine, die zuerst von A. Verley¹⁾, dann von O. Döbner und anderen gefunden wurde. Hann und Lapworth²⁾ machen ausdrücklich auf diese Wirkung

¹⁾ A. Verley, Bull. soc. chim. 21, 414 (1899); O. Döbner, Ber. 33, 2140 (1900).

²⁾ A. a. O.

aufmerksam und meinen, daß, da die tertiären Amine die Annahme von Zwischenprodukten der bei primären und sekundären Aminen gekennzeichneten Art nicht zulassen, eine solche auch bei jenen zum mindesten nicht notwendig sei. Notwendig für das Zustandekommen der Reaktion sei hauptsächlich eine kräftige organische Base. Dies deute auf eine Ionenreaktion hin (vgl. auch S. E. Boxer und R. P. Linstead¹⁾).

Wenn es auf Basenstärke allein ankäme, dann hätten, da Anilin leicht reagiert, Monomethyl- und als tertiäre Base Dimethylanilin, da sie stärkere Basen sind als Anilin, leicht reagieren müssen. Wie Tabelle B und C zeigen, ist dies jedoch nicht der Fall. Beide Amine verweigern die Reaktion. Allerdings können beide auch nicht mit Aldehyden in Reaktion gebracht werden (Versuch 2, Tab. C).

Tabelle C

Kondensation von Desoxybenzoin mit Aldehyden mittels tertiärer Amine

	Ansatz der Kondensation	Lösungsmittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
1.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 1/4 Mol. Dimethylanilin	Alkohol	Zimmertemperatur mehrere Wochen	Negativ
2.	1 Mol. Dimethylanilin + 1 Mol. Benzaldehyd	Ohne Lösungsmittel	Wasserbadtemperatur 8 Tage	"
3.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Anisaldehyd + 1 1/4 Mol. Dimethylanilin	Alkohol	Zimmertemperatur mehrere Wochen	"
4.	1 Mol. Desoxybenzoin + 1 Mol. Piperonal + 1 1/4 Mol. Dimethylanilin	"	desgl.	"

Die Tatsache der Reaktionsfähigkeit tertiärer Amine, auch wenn sie relativ starke Basen sind wie Triäthylamin, ist in neuerer Zeit, allerdings in bezug auf eine andere Reaktion, die mit sekundären Aminen (Piperidin) rasch und glatt geht, nämlich bei der Umwandlung von Maleinsäureester in Fumarsäureester von G. R. Clemo und S. B. Graham²⁾ ausdrücklich

¹⁾ S. E. Boxer u. R. P. Linstead, Journ. Chem. Soc. 1931, S. 740.

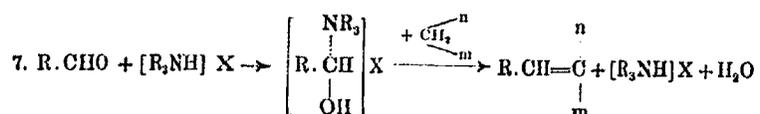
²⁾ G. R. Clemo u. S. B. Graham, Journ. Chem. Soc. 1930, S. 213—215.

bestritten worden. Voraussetzung sei die absolute Abwesenheit von sekundären Basen.

Demgegenüber konstatieren Boxer und Linstead¹⁾, daß sorgfältig gereinigte, kräftige, tertiäre Basen, wie Triäthylamin usw. imstande sind, Aldehyde mit Malonsäure zu kondensieren. Den scheinbaren Widerspruch mit den Befunden von Clemo und Graham glauben Boxer und Linstead dahin klären zu können, daß sie auf das Vorliegen von malonsauren Salzen der tertiären Amine bei ihrer Kondensation hinweisen, während bei Clemo u. Graham keine Säure zugegen ist. Es wurde deshalb die Einwirkung von Triäthylamin und Piperidin auf Maleinsäuredimethylester untersucht. Es zeigte sich, daß im Gegensatz zu Piperidin, das rasch eine Umwandlung in Fumarsäuredimethylester herbeiführt, diese bei Triäthylamin nicht eintritt. Wohl aber ist das salzsaure Salz des Triäthylamins befähigt, Maleinsäuredimethylester in Fumarsäuredimethylester umzuwandeln.

Sollte es sich auch in der Zukunft bestätigen, daß bei den tertiären Basen nur deren Salze reagieren (Verley und Döbner arbeiten in sauren Medien und auch bei Hann und Lapworth besteht die Möglichkeit der Salzbildung), dann wäre es nicht schwer, eine Parallele mit den primären und sekundären Aminen zu konstruieren, da in den Salzen das mit dem Aldehyd reagierende H-Atom vorhanden ist:

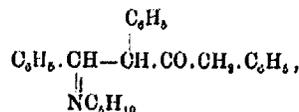
Reaktionsfolge bei tertiären Aminen



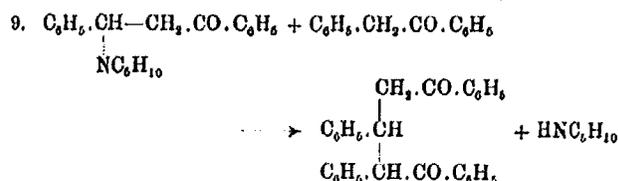
Die zu einem Äthylenkörper führende Reaktion scheint damit zur Genüge aufgeklärt. Sie ist keine „katalytische“ Reaktion. Die Reaktion verläuft über eine Reihe von Zwischenprodukten, deren Eigenschaften für Verlauf und Ausbeute bestimmend sind.

¹⁾ A. a. O.

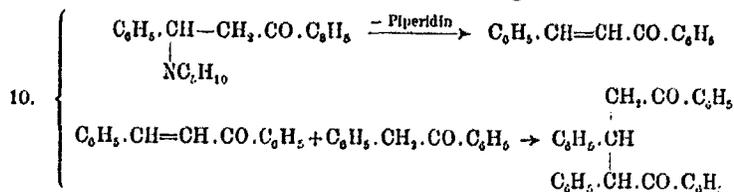
unten behandelt wird, wieder aufgeworfen und im Sinne von Ruhemann und Watson¹⁾ beantwortet ist, haben W. Dilthey und W. Nagel²⁾ sie ebenfalls erneut untersucht, sind aber zu dem Ergebnis gekommen, daß sehr wahrscheinlich der Bildung des Biskörpers diejenige des Äthylenkörpers aus dem Aminaddukt durch Abspaltung von Amin vorausgehen muß. W. Dilthey und W. Nagel²⁾ konnten nämlich an dem Piperidinaddukt von Benzaldibenzylketon



keinerlei Umsetzung mit einer zweiten Molekel Dibenzylketon erzielen. Auch die beständigen und leicht sich bildenden Benzaldiacetophenon und Tetraphenylpentandion konnten aus Piperidinochalkon mit Acetophenon oder Desoxybenzoin



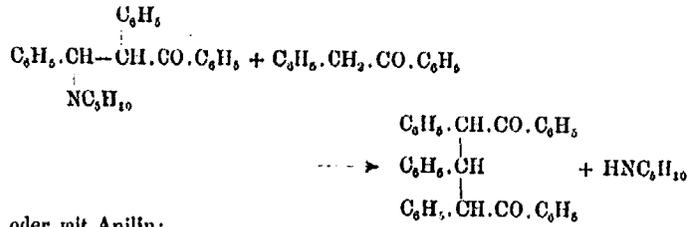
nicht, oder nur in solch geringer Ausbeute erhalten werden daß ein Reaktionsverlauf nach 9. sehr unwahrscheinlich war. Andererseits aber gelang es zu zeigen, daß die Addition von Chalkon an Desoxybenzoin im Schmelzfluß bei 120°, im Lösungsmittel bei 100° beginnt, so daß zunächst einmal die Additionsfähigkeit des Äthylenkörpers gesichert ist, womit der Reaktionsverlauf nach 10. recht wahrscheinlich gemacht wird.



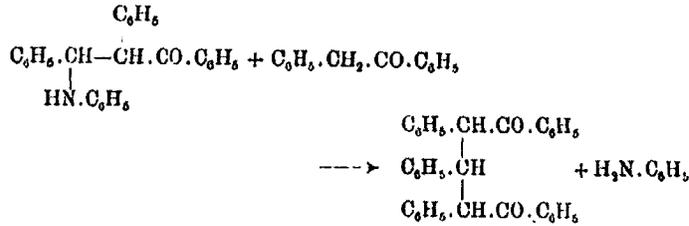
¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

Um das Ergebnis von W. Dilthey und W. Nagel¹⁾ sicher zu stellen, wurde die Umsetzungsreaktion einer Reihe von Piperidin- bzw. Anilinaddukten geprüft. Zunächst wurde versucht, 1,2,3,4,5-Pentaphenylpentandion (Benzamaron) aus den Piperidin- bzw. Anilinaddukten des Benzaldehydes mit einer zweiten Molekel Desoxybenzoin zu erhalten, nach der Gleichung:



oder mit Anilin:



Es zeigte sich, daß diese Reaktion bei keinem der untersuchten Aldehyde und bei keinem Amin realisierbar war (Versuch 1, 2, 5—10, Tab. D). Selbst die Schmelze des Piperidinadduktes mit Desoxybenzoin ergab kein Benzamaron (Versuch 3, Tab. D). Allerdings konnte auch Benzaldehydesoxybenzoin, also der Äthylkörper in freiem Zustande nicht mit Desoxybenzoin zum Benzamaron verschmolzen werden (Versuch 4, Tab. D). Dieser Äthylkörper ist so reaktionsträge, daß er nicht einmal Acetophenon zum Tetraphenylpentandion (Versuch 4a, Tab. D) aufnimmt, welches letzteres durch Addition von Desoxybenzoin an Chalkon nach W. Dilthey und W. Nagel¹⁾ leicht entsteht! Chalkon ist demnach viel additionsfähiger als β -Phenylchalkon. Auch die Anilin- und Piperidinaddukte von Benzaldehyd gaben mit einer zweiten Molekel Acetyl-

¹⁾ A. a. O.

aceton wenig oder gar kein Benzalbisacetylaceton (Versuch 11, 12, Tab. D). Trotz der geringen Additionsfähigkeit dieser Äthylkörper sind ihre Aminaddukte bei der Kondensation der Einzelkomponenten leicht und in guter Ausbeute zu erhaltende Stoffe.

Tabelle D

Kondensationsversuche der Aminadditionskörper bzw. des Äthylkörpers (Benzaldehydbenzoin) mit Methylenkörpern

	Ansatz der Kondensation	Lösungsmittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
1.	1 Mol. Piperidino-benzaldehydbenzoin + 1 Mol. Desoxybenzoin	Alkohol	Bei Zimmertemp. 2 Woch. u. dann auf dem Wasserbad 3 Tage	Negativ (keine Bildung von Benzamaron ¹⁾)
2.	desgl.	Pyridin	Bei Zimmertemp. mehrere Wochen u. dann auf dem Wasserbad 1 Tag	desgl.
3.	desgl.	Ohne Lösungsmittel	155° (Schmelze) 6 Stunden	desgl.
4.	1 Mol. Benzaldehydbenzoin + 1 Mol. Desoxybenzoin	desgl.	170° (Schmelze) 12 Stunden	desgl.
4 a.	1 Mol. Benzaldehydbenzoin + 1 Mol. Acetophenon	desgl.	155° (Schmelze) 8 Stunden	Negativ (keine Bildung von Benzaldehydbenzoin-acetophenon ²⁾)
5.	1 Mol. Anilino-benzaldehydbenzoin + 1 Mol. Desoxybenzoin	Alkohol	Bei Zimmertemp. 2 Woch. u. dann auf dem Wasserbad 3 Tage	Negativ (keine Bildung von Benzamaron)
6.	1 Mol. Piperidino-anisaldehydbenzoin + 1 Mol. Desoxybenzoin	Pyridin	Bei Zimmertemp. mehrere Wochen u. dann auf dem Wasserbad 1 Tag	Negativ (keine Bildung von p-Methoxybenzamaron ³⁾)
7.	1 Mol. Anilino-anisaldehydbenzoin + 1 Mol. Desoxybenzoin, Formel II (R' u. R'' = C ₆ H ₅)	Alkohol	Bei Zimmertemp. 1 Woche u. dann auf dem Wasserbad 2 Tage	desgl.
8.	1 Mol. Piperidino-piperonaldehydbenzoin + 1 Mol. Desoxybenzoin	Pyridin	Bei Zimmertemp. 1 Tag und dann auf dem Wasserbad 2 Tage	Negativ (keine Bildung von 3,4-Methylenedioxybenzamaron ⁴⁾)

¹⁾ F. R. Japp u. F. Klingemann, Ber. 21, 2934 (1888).

²⁾ W. Dilthey u. W. Nagel, a. a. O.

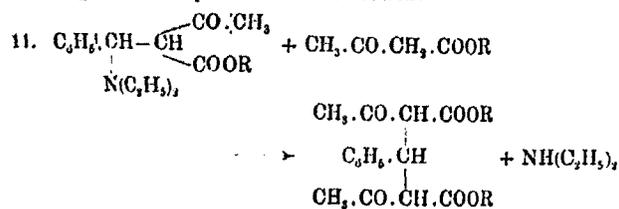
³⁾ A. Klages u. F. Tetzner, Ber. 35, 3972 (1902).

⁴⁾ A. K. Das u. B. N. Ghosh, Journ. Chem. Soc. 115, 820 (1919).

Tabelle D (Fortsetzung)

	Ansatz der Kondensation	Lösungsmittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
9.	1 Mol. Piperidino- piperonaldeoxybenzoin + 1 Mol. Acetessigester	Pyridin	Bei Zimmertemp. mehrere Wochen	Negativ (keine Bildung von Piperonaldeoxy- benzoinacetessigester)
10.	1 Mol. Anilino- piperonaldeoxybenzoin + 1 Mol. Desoxybenzoin	Alkohol	Bei Zimmertemp. 6 Tage und dann auf dem Wasser- bad 2 Tage	Negativ (keine Bildung von 3,4-Methylen- dioxybenzoinaron)
11.	1 Mol. Anilino- benzalacetylaceton + 1 Mol. Acetylaceton	„	Bei Zimmertemp. mehrere Wochen	Negativ (keine Bildung von Benzalbisacetyl- aceton ¹⁾)
12.	1 Mol. Piperidino- benzalacetylaceton + 1 Mol. Acetylaceton	1. Benzol-Petrol- äthergemisch 2. Absolut. Äther	Bei Zimmertemp. 3 Tage	Bildung von wenig Benzalbisacetylaceton aus Benzol + Petrol- äther Schmp. 161°

Ruhemann und Watson²⁾ hatten festgestellt, daß nur solche Amine zu Biskörpern führen, die sich an den Äthylkörper addieren können z. B. Diäthylamin und Piperidin, während die sich nicht addierenden auch keinen Biskörper ergeben, daher müsse nach ihrer Annahme die Bildung des Biskörpers nach 11. verlaufen:



und entsprechend bei Acetylaceton, Benzoylaceton, sowie bei Verwendung anderer Basen.

Wenn aus diesen Versuchen auch der Schluß gezogen werden kann, daß Additionsfähigkeit der wirksamen Amine an den Äthylkörper vorhanden sein muß, damit Biskörper entsteht, so geht es vielleicht doch zu weit, hiermit als bewiesen anzusehen, daß die Reaktion im Sinne von 9. unter doppelter Umsetzung statthat. Dies wäre wohl nur dann bewiesen, wenn der Biskörper aus dem Aminaddukt des Äthyl-

¹⁾ E. Knoevenagel, Ann. Chem. 231, 80 (1894).

²⁾ A. a. O.

körpers mit einer zweiten Molekel Methylenkörper leicht und glatt entstünde. Dies ist aber, wie oben gezeigt, nicht der Fall, so daß man vermuten könnte, die von Ruhemann und Watson¹⁾ untersuchten Beispiele — Acetylaceton, Acetessigester — machten hierin eine Ausnahme. In dieser Annahme wird man bestärkt durch die von Ruhemann und Watson¹⁾ aufgefundene Tatsache, daß Piperidinobenzylidenacetylaceton, obwohl in trockenem Zustande ganz beständig, bei Gegenwart von Wasser oder in Alkohol langsam zerfällt, wobei der Geruch nach Benzaldehyd auftritt und sehr bald Benzylidenbisacetylaceton zur Abscheidung kommt, ebenso wie dies analog schon Knoevenagel²⁾ beim Benzylidenacetessigester beobachtet hatte, der mit Diäthylamin in Benzalbisacetessigester übergeht.

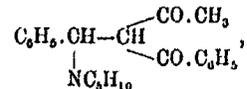
Wenn nun aus dem Piperidinaddukt des Äthylenkörpers ohne Zusatz einer zweiten Molekel Methylenkörper Biskörper entsteht, so kann dies durch Zerfall des Piperidinadduktes erklärt werden, für welchen Ruhemann und Watson¹⁾ Beweise beigebracht haben. Dies bietet dann aber keine Handhabe mehr für die Entscheidung im Knoevenagelschen oder Ruhemann und Watsonschen Sinne in bezug auf die Bildung des Biskörpers. Auch die Tatsache, daß Benzylidenacetylaceton leicht und glatt Piperidin addiert, stellt keinen Beweis dar für die Annahme, daß das Piperidinaddukt Zwischenprodukt auf dem Wege zum Biskörper sei, wenn auch alle Wahrscheinlichkeitsgründe hierfür sprechen. Es war deshalb zunächst die Frage der Isolierung des Piperidinadduktes experimentell zu lösen, dann erst konnte die Umwandlung desselben in den Biskörper geprüft werden. Vorversuche zeigten, daß von den drei zunächst in Betracht kommenden 1,3-Diketonen, Benzoylaceton, Acetylaceton und Acetessigester, das erstgenannte noch die meisten Aussichten bot, bei direktem Ansatz der getrennten Komponenten (1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Benzoylaceton und $1\frac{1}{4}$ Mol. Piperidin) das Piperidinaddukt zu fassen, da dasselbe beim Acetessigester nur als Öl und beim Acetylaceton als sehr leicht zersetzbarer Körper beschrieben wurde. Allerdings dürfte nach Ruhemann und Watson¹⁾ nicht in

¹⁾ A. a. O.

²⁾ E. Knoevenagel u. W. Faber, Ber. 31, 2773 (1898).

Äthylalkohol gearbeitet werden, da hierin das Piperidinaddukt zerfallen konnte unter Bildung des Biskörpers. Da nach Ruhemann und Watson¹⁾ auch Feuchtigkeit den Zerfall begünstigt, kamen nur wasserfreie Lösungsmittel in Betracht, als solche wurden Benzol und Petroläther gewählt. Leider konnte der Aldehyd nicht variiert werden, da weder mit Anisaldehyd noch Piperonal noch m-Nitrobenzaldehyd krystalline Kondensationsprodukte zu fassen waren (Versuch 25, 26, 27, Tab. E).

Die folgende Tab. E enthält daher nur Kondensationsversuche von Benzaldehyd mit Benzoylacetone unter den angegebenen verschiedenen Bedingungen, in verschiedenen Lösungsmitteln mit oder ohne Piperidin als wichtigster organischer Base. Die Versuchsergebnisse sind folgende: Die Kondensation von Benzaldehyd und Benzoylacetone führt in Petroläther stets zum Piperidinaddukt (Versuch 1, 2, 3, Tab. E).



auch, wenn man nach Versuch 2, Tab. E einen Überschuß von Benzoylacetone verwendet, wobei es auch auf die Menge Piperidin wenig ankommt (Versuch 3, Tab. E), sofern man einen wesentlichen Überschuß über 1 $\frac{1}{4}$ Mol. vermeidet, denn mit Piperidin im Überschuß wird der Äthylenkörper in Benzalbis-piperidin und Benzoylacetone gespalten (Versuch 4, Tab. E). In Petroläther addiert sich Piperidin an den Äthylenkörper unter Abscheidung des Piperidinadduktes (Versuch 5, Tab. E). Wenn auch die letztgenannte Tatsache es nicht erlaubt, in diesem Falle das Auftreten des Piperidinadduktes als Zwischenprodukt bei der Bildung des Äthylenkörpers als bewiesen anzusehen, so nehmen wir dies doch an in Analogie zu den bisher bewiesenen Beispielen. Damit steht ganz in Einklang, daß nach Versuch 6, Tab. E aus Benzalbis-piperidin und Benzoylacetone in Petroläther sich leicht das Piperidinaddukt bildet.

Setzt man nun ganz die gleichen Versuche statt in Petroläther in Benzol an, so erhält man keine Spur Piperidinaddukt, sondern stets Benzalbisbenzoylacetone (Versuch 7, 8, Tab. E). Bei

¹⁾ A. a. O.

Umständen sofort tut. Erst nach einiger Zeit läßt sich in einer solchen Benzollösung Benzoylacetone durch Farbreaktion nachweisen. Der oben skizzierte Bildungsvorgang des Benzalbisbenzoylacetons ist aber nur möglich, wenn Benzalbenzoylacetone 1. bei der Reaktion entstehen und 2. Benzoylacetone anlagern kann. Das erstere ist der Fall, denn man erhält aus dem Piperidinaddukt mit Säuren ganz normaler Weise den Äthylenkörper unter Abspaltung des Piperidins (Versuch 14, Tab. E). Dies geschieht auch in trockenem Benzol mit Pikrinsäure (Versuch 15, Tab. E), ebenso in Benzaldehyd als Lösungsmittel (Versuch 16, Tab. E), der somit als Piperidin abspaltendes Mittel in Frage kommt. Es kann also kein Zweifel obwalten, daß sich der Äthylenkörper aus dem Piperidinaddukt durch Abspaltung von Piperidin bilden kann. Es fragt sich nun lediglich, ob dieser Äthylenkörper befähigt ist, eine zweite Molekel Benzoylacetone unter Bildung des Biskörpers aufzunehmen. Dies ist in saurem Medium (Eisessig) zwar nicht der Fall (Versuch 17, 18, 19, Tab. E), auch nimmt der fertige Äthylenkörper in Alkohol ohne Piperidin kein Benzoylacetone auf (Versuch 20, Tab. E), wohl aber findet Reaktion statt ohne Katalysator, wenn beide Stoffe bei 115° zusammen geschmolzen worden (Versuch 21, 22, 23, Tab. E). Damit steht fest, daß der Äthylenkörper auch ohne Katalysator Benzoylacetone addiert, womit der Annahme der von Knoevenagel¹⁾ vorgeschlagenen Reaktionsfolge eine nicht unwesentliche Stütze gegeben ist, denn das eine bei 115° ohne Katalysator verlaufende Reaktion bei Gegenwart eines die Äthylenlücke aktivierenden organischen Amins schon bei Zimmertemperatur eintreten kann, dürfte einleuchten.

Auf der anderen Seite hat die Bildung des Benzalbisbenzoylacetons in Benzollösung (Versuch 10, 11, Tab. E) für die Auffassung nach Ruhemann und Watson²⁾ an Beweiskraft verloren durch die Auffindung der Tatsache, daß der Piperidinadditionskörper für sich allein in Benzol auch Biskörper liefert (Versuch 12, 13, Tab. E). Diese merkwürdige Tatsache, die in Einklang steht mit früheren Beobachtungen

¹⁾ E. Knoevenagel, Ber. 29, 173 (1896).

²⁾ A. a. O.

von Knoevenagel¹⁾ (Acetessigester) und Ruhemann und Watson²⁾ (Acetylaceton), sollte in Zusammenhang mit Versuchen in Alkohol behandelt werden, den die genannten Forscher ausschließlich benutzt haben. Leider gelang es nicht, durch Auflösung des Piperidinadduktes von Benzalbenzoylaceton in Alkohol ein analoges Resultat, wie Ruhemann und Watson²⁾ beim Acetylaceton, zu erzielen.

Tabelle E
Kondensation von Benzoylaceton mit Aldehyden und Piperidin

	Ansatz der Kondensation	Lösungsmittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
1.	1 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzaldehyd + 1/4 Mol. Piperidin	Petrol- äther	Zimmertemp. 1 Woche	Piperidinbenzalbenzoyl- aceton in verd. NaOH digeriert, Schmp. 118—119°. Ausbeute 53% d. Th.
2.	2 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzaldehyd + 1/4 Mol. Piperidin	desgl.	Zimmertemp. 5 Tage	Piperidinbenzalbenzoyl- aceton in verd. NaOH digeriert, Schmp. 118°, Ausb. 54% d. Th.
3.	2 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzaldehyd + einig. Tropf. Piperidin	desgl.	Zimmertemp. 9 Tage	Piperidinbenzalbenzoyl- aceton in verd. NaOH digeriert, Schmp. 115°
4.	Einwirkung v. Piperidin auf Benzyliden-benzoyl- aceton (Überschuß an Piperidin)	Piperidin	Zimmertemp. 4 Tage	Benzalbis-piperidin ³⁾ aus Aceton unkry-stallisiert, Schmp. 82°
5.	Anlagerung von Piperi- din an Benzyliden- benzoylaceton	Petrol- äther	Zimmertemp. 1—2 Tage	Piperidinbenzalbenzoyl- aceton in verd. NaOH digeriert, Schmp. 117—119°
6.	2 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzalbi- piperidin	desgl.	Zimmertemp. 1 Woche	Piperidinbenzalbenzoyl- aceton in verd. NaOH digeriert, Schmp. 116°, Ausb. 15% d. Th.
7.	2 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzaldehyd + 1/4 Mol. Piperidin	Benzol	desgl.	Benzalbisbenzoylaceton in 10prozent. Essigsäure sowie in Benzol digeriert, Schmp. 183 bis 185°
8.	2 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzaldehyd + ca. 0,1 Mol. Piperidin	„	Zimmertemp. 9 Tage	Benzalbisbenzoylaceton in Benzol digeriert, Schmp. 207 bis 210°, Ausbeute 25% d. Th.

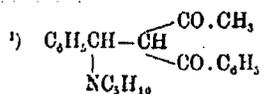
¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Laun, Ber. 17, 678 (1884); Ehrenberg, dies. Journ. [2] 36,
130 (1887).

Tabelle E (Fortsetzung)

	Ansatz der Kondensation	Lösungs- mittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
9.	2 Mol. Benzoylacetone + 1 Mol. Benzalbis- piperidin	Benzol	Zimmertemp. 2 Wochen	Benzalbisbenzoylacetone? in 10prozent. Essigsäure sowie in Benzol digeriert, Schmp. 148 bis 150° u. Zers., mit konz. H ₂ SO ₄ auf 80° erhitzt = gelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz
10.	1 Mol. Piperidino-ben- zalbenzoylacetone ¹⁾ + 1 Mol. Benzoylacetone	"	desgl.	Benzalbisbenzoylacetone in Benzol digeriert, Schmp. 202 bis 204°, Ausbeute 19% d. Th.
11.	1 Mol. Piperidino- körper ¹⁾ + 1 Mol. Benzo- ylacetone + Zusatz von Benzaldehyd	"	desgl.	Benzalbisbenzoylacetone in 10prozent. Essigsäure sowie in Benzol digeriert, Schmp. 202 bis 204°, Ausbeute 85% d. Th.
12.	Auflösen d. Piperidino- körpers in Benzol	"	Zimmertemp. 3 Wochen	Benzalbisbenzoylacetone, Roh- produkt Schmp. 213—214°, Ausbeute 11% d. Th.
13.	Anlagerung von Piperi- din an Benzyliden- benzoylacetone	"	desgl.	Benzalbisbenzoylacetone in 10prozent. Essigsäure sowie in Benzol digeriert, Schmp. 188° unter Zersetzung
14.	Auflösen des Piperidin- additionskörpers in Eisessig	Eisessig	Zimmertemp. 1—2 Tage	Benzalbenzoylacetone ²⁾ aus Benzol + Petroläther umkryst. Schmp. 98—99°, Ausb. 92% d. Th.
15.	Einwirkung von Pikrin- säure auf den Piperi- dinokörper	Benzol	Zimmertemp. 3 Tage	1. Piperidinpikrat, Schmp. 150°, 2. Benzalbenzoylacetone, Schmp. 98—99°
16.	1 Mol. Piperidinokörper + 1 Mol. Benzoylacetone	Benz- aldehyd	Zimmertemp. 9 Tage	Benzalbenzoylacetone aus Ben- zol + Petroläther, Schmp. 98 bis 99°
17.	desgl.	Eisessig	118° (Sdp. d. Eisessigs) 2 Stunden	1. Benzalbenzoylacetone, aus Benzol + Petroläther, Schmp. 98—99° 2. Benzoylacetone, Schmp. 59°
18.	desgl.	"	Zimmertemp. 2 Tage	Benzalbenzoylacetone aus Ben- zol + Petroläther, Schmp. 98°
19.	desgl.	50prozent. Essig- säure	Zimmertemp. 4 Tage	1. Benzalbenzoylacetone (Roh- produkt), Schmp. 98—99° 2. Benzoylacetone, Schmp. 59°



²⁾ E. Kuoevenagel u. A. Erler, Ber. 36, 2134 (1903).

Tabelle E (Fortsetzung)

	Ansatz der Kondensation	Lösungs- mittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
20.	1 Mol. Benzaldehyd + 1 Mol. Benzoyl- aceton	Alkohol	Auf dem Wasser- bad 2 Tage	Negativ (keine Bildung von Benzalbisbenzoylaceton, Ben- zalbenzoylaceton, Schmp. 98° bis 99° zurückgewonnen)
21.	desgl.	Ohne Lösungs- mittel	115° (Schmelze) 7 Stunden	Benzalbisbenzoylaceton aus Alkohol ausgefällt, Schmp. 204 bis 205°, Ausbeute 25% d. Th.
22.	desgl.	desgl.	115° (Schmelze in CO ₂ -Atmosph.) 7 Stunden	Benzalbisbenzoylaceton aus Alkohol, Schmp. 204—205°
23.	desgl.	desgl.	115° (Schmelze im Einschmelz- rohr) 7 Stunden	desgl.
24.	Auflösen des Piperidin- additionskörpers in Äthylalkohol	Alkohol	Zimmertemp. 8 Wochen	Stickstoffreies Produkt aus Benzol + Petroläther, Schmp. 107—108°
25.	1 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Anisaldehyd + 1 Mol. Piperidin	Benzol- Petrol- äther- gemisch	Zimmertemp. mehrere Monate	Negativ (Harzbildung)
26.	1 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. Piperonal + 1 Mol. Piperidin	desgl.	desgl.	desgl.
27.	1 Mol. Benzoylaceton + 1 Mol. m-Nitro-benz- aldehyd + 1 Mol. Piperidin	desgl.	desgl.	desgl.

Erläuterungen zu Tabelle E

Wie schon angegeben, enthält die Tab. E die Kondensa-
tionen von Benzoylaceton mit Aldehyden unter der Einwirkung
von Piperidin.

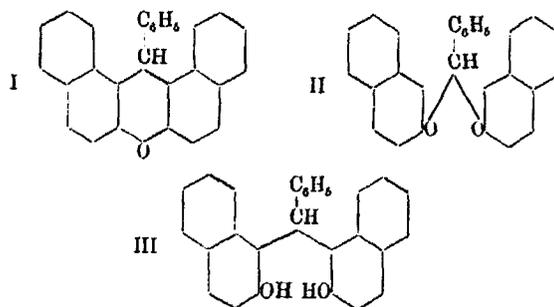
Von den infolge der beiden asymmetrischen Kohlenstoff-
atome möglichen Isomeren des Benzalbisbenzoylaceton gibt
Knoevenagel¹⁾ zwei an mit den Schmp. 195 und 121°. Körper
mit diesen Schmelzpunkten erhielten wir nicht, stellten
aber durch Analyse fest, daß alle über 184° bis gegen 213°
schmelzende Kondensationsprodukte, auf deren Trennung als

¹⁾ E. Knoevenagel u. A. Erler, Ber. 36, 2131 (1903).

nicht im Rahmen der Arbeit liegend verzichtet wurde, als Biskörper anzusprechen waren. In der Tabelle sind die jeweils gefundenen Schmelzpunkte angegeben. Als weiteres Kennzeichen solcher Biskörper diene das Verhalten gegenüber konz. H_2SO_4 . Mit kalter konz. H_2SO_4 geben sie eine gelbe Lösung, die beim langsamen Erhitzen auf etwa 80° in Orange mit grüner Fluorescenz übergeht, im Unterschied zu Benzalbenzoylacetone und seinem Piperidinaddukt, die sich ebenfalls in kalter konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe lösen, diese aber beim Erhitzen auf genannte Temperatur nicht verändern. Diese Veränderung in heißer konz. H_2SO_4 ist wohl auf Pyroniumsalzbildung zurückzuführen. Die in der Tabelle als Benzalbisbenzoylacetone angeführten Produkte sind im Gegensatz zu den Angaben von Knoevenagel¹⁾ in Benzol nur wenig löslich.

II. β -Naphthol

Die Reaktion von Benzaldehyd mit β -Naphthol wurde zuerst von L. Claisen²⁾ eingehender untersucht, welcher fand, daß die Kondensation, die ohne Lösungsmittel oder in Eisessig bereits geht, am besten mittels konz. H_2SO_4 oder rauchender Salzsäure vorgenommen wird.



In heißem Eisessig kondensiert, ergab sich sofort das Phenylidibenzoxanthen (I), während in der Kälte eine um eine Molekel Wasser reichere Verbindung gewonnen wurde, die, da sie sich in das Anhydrid (I) verwandeln ließ, als Zwischen-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. Claisen, Ann. Chem. 237, 261 (1887).

produkt der Kondensation aufgefaßt und ihren Eigenschaften entsprechend mit der acetalartigen Formel (II) belegt wurde. Die Substanz löste sich nämlich angeblich nicht in Alkalien, schien daher keine OH-Gruppe mehr zu haben. Ferner konnte festgestellt werden, daß nur solche Derivate des β -Naphthols reagierten, in denen das typische Wasserstoffatom frei war. Wenn auch diese Befunde mit der angenommenen Formel (II) übereinstimmen, so ergeben sich doch hinsichtlich des leichten Überganges von II nach I Bedenken. Mit der Formel (II) ist ferner schwer vereinbar eine schon von Claisen¹⁾ beobachtete Dunkelrotfärbung in konz. H_2SO_4 .

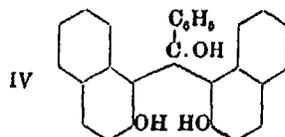
Die Claisensche Auffassung wurde nicht berührt durch eine Arbeit von I. T. Hewitt und A. I. Turner²⁾, die bei der Kondensation von Benzaldehyd mit β -Naphthol in kaltem Chlorwasserstoff-Eisessig einen Körper vom Schmp. 198° erhielten, dem sie auf Grund seiner Alkalilöslichkeit, der Aufnahmefähigkeit von zwei Acetylresten und auf Grund seiner leichten Überführbarkeit in I die Formel (III) beileigten. Bei der Nacharbeitung des Versuches von Hewitt und Turner²⁾ (Versuch 2, Tab. F) ergab sich ein Rohprodukt vom Schmelzpunkt gegen 197° , welches seinen Schmelzpunkt durch Umlösen in Alkohol nicht änderte; aus Eisessig aber umkrystallisiert ging der Schmelzpunkt herab (Anhydridbildung). Daraufhin wurde das Rohprodukt mit verdünnter Natronlauge extrahiert, wobei der größte Teil aber nicht alles in Lösung ging. Nach Ansäuern der NaOH-Lösung wurde ein Produkt vom Schmp. $204\text{--}205^\circ$ erhalten. Denselben Körper erhält man, wenn man das Rohprodukt der Kondensation nach Claisen¹⁾ mit CS_2 extrahiert. Dieser in Natronlauge lösliche Körper ist identisch mit dem von Claisen¹⁾ erhaltenen Produkt (Versuch 1, Tab. F), denn er gibt auch die von jenem erwähnte Rotfärbung mit konz. H_2SO_4 , von der Hewitt und Turner²⁾ nichts berichten, obwohl diese Rotfärbung auch bei dem nach ihrer Vorschrift hergestellten Produkt vorhanden ist. Es ist daher sicher, daß die letztgenannten Forscher ein Gemisch von I und III in Händen hatten. Zur Vermeidung der durch Eisessig leicht

¹⁾ A. a. O.

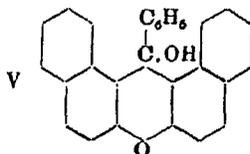
²⁾ I. T. Hewitt u. A. I. Turner, Ber. 34, 202 (1901).

eintretenden Wasserabspaltung nimmt man die Kondensation am besten in Alkohol vor, wobei man ein Anhydrid freies Benzalbis- β -naphthol vom Schmp. 204—205° erhält (Versuch 3, Tab. F).

Allerdings wäre eine Rotfärbung mit konz. H_2SO_4 für III keineswegs vorstellbar, es sei denn, daß durch die Schwefelsäure eine Oxydation zum Carbinol (IV) eintritt, worauf der schon von Claisen¹⁾ betonte allmähliche Eintritt (Erwärmen) schließen läßt.



In der Tat erhält man aus der roten H_2SO_4 -Lösung des Claisenschen Körpers (Schmp. 204—205°) beim Eingießen in Wasser den Ausgangskörper nicht zurück, sondern eine amorphe Substanz, die ihren Eigenschaften nach ein Polymeres des intramolekularen chinonartigen Anhydrids von IV sein könnte. Trotzdem auf eine Reinigung verzichtet werden mußte, dürfte man daher kaum fehlgehen mit der Annahme, daß die rote H_2SO_4 -Lösung von III, wenn sie beim Erhitzen in braungelb mit grüner Fluorescenz übergeht, eine Verwandlung in das Salz des schon von M. Gomberg und L. H. Cone²⁾ dargestellten Carbinols (V) erfahren hat



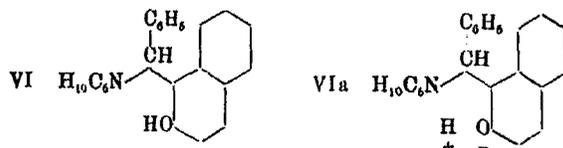
entsprechend den Beobachtungen von O. Dischendorfer³⁾ auf diesem Gebiet. Jedenfalls kommt dem Claisenschen Zwischenkörper die Formel (III) zu, denn er ist ebenso wie die Hewitt und Turnersche Substanz in Alkalien löslich, eine Tatsache, die Claisen¹⁾ der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes wegen entgehen konnte.

¹⁾ A. a. O.

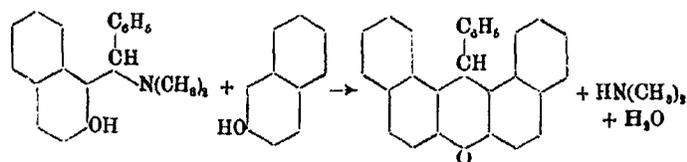
²⁾ M. Gomberg u. L. H. Cone, Ann. Chem. 370, 167 (1909).

³⁾ O. Dischendorfer, Monatsh. 56, 261 (1930) u. a.

Ein Schritt vorwärts in der Aufklärung des Reaktionsmechanismus schien sich zu ergeben, als es I. B. Littman und W. R. Brode¹⁾ gelang, den Halogenwasserstoff bei der Kondensation durch Piperidin oder Dimethylamin usw. zu ersetzen und dabei zu einem Kondensationsprodukt zu kommen bestehend aus je 1 Mol. Aldehyd, β -Naphthol und Piperidin, dem die Konstitution (VI) beigelegt wurde.²⁾ Dieser Auffassung wird man sich anschließen müssen, obwohl der Körper alkal unlöslich ist. Da er ein einfaches Piperidinsalz irgendwelcher Art nicht vorstellt, darf man wohl intramolekulare Salzbildung annehmen, ausgedrückt durch die Formel (VIa) eines komplexen Salzes, die seine Eigenschaften befriedigend wiedergibt.



Die amerikanischen Forscher haben sich nun bemüht, die Aminaddukte unter Zusatz von β -Naphthol in den Methanabkömmling (I) überzuführen. Dies gelang aber nur bei dem Dimethylaminderivat und zwar nicht anders als durch Verdampfen des Lösungsmittels (Benzol) und Schmoren des Rückstandes auf einer Heizplatte. Sie schlossen aus diesem Versuch, daß die Umsetzung nach folgender Gleichung stattgefunden haben müsse:

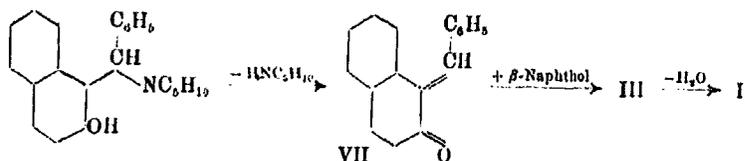


Da ein solcher Schluß auf Grund des Versuches von Littman und Brode¹⁾ recht gewagt schien, und da man ferner die Claisenschen Erfahrungen gut im Sinne unserer Vor-

¹⁾ I. B. Littman u. W. R. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1658 (1930).

²⁾ Vgl. M. Betti, Gazz. chim. ital. 30, II, 304 (1900), der das entsprechende Anilinaddukt herstellte.

stellung interpretieren konnte, wurde die Reaktion nach allen Richtungen nochmals untersucht unter der Annahme, daß eine intramolekulare Aminabspaltung unter Bildung eines Äthylenkörpers, die natürlich nur bei freiem OH-Wasserstoffatom möglich ist, der Kondensation zum Phenylidibenzoxanthen vorausgehen müsse.



Die diesbezüglichen Versuche enthält die folgende Tab. F. Die Kondensation wird als gelungen betrachtet, wenn einer der beiden Biskörper, das Methan- (III) oder das Xanthen-derivat (I) entsteht. Letzteres fällt in siedendem Eisessig an (Versuch 20, Tab. F)¹⁾, der III in I überführt (Versuch 4, Tab. F). Die Versuche 5 und 6 erweisen, daß die Kondensation zwischen β -Naphthol und Benzaldehyd mit Piperidin bei dem Piperidinaddukt stehen bleibt, auch wenn ein Überschuß von β -Naphthol verwandt wird, und daß hieran auch ein Unterschluß von Piperidin, der nach Knoevenagel²⁾ die Ausbeute an Biskörper allgemein begünstigt, nichts ändert. Selbst nach Erhitzen in Benzaldehydlösung wird das Piperidinaddukt unverändert zurückgehalten (Versuch 7, Tab. F). Hiermit korrespondiert Versuch 12, der zeigt, daß das leichter reagierende Dimethylaminaddukt in siedendem Alkohol nicht zum Biskörper kondensiert wird.

Nur in siedendem Eisessig liefern beide Aminaddukte leicht und glatt das Anhydrid I (Versuch 8 und 14, Tab. F).³⁾ Auch in siedendem Chlorbenzol erhält man aus dem Dimethylaminadditionskörper den Biskörper mit dem Schmp. 204–205°, also ohne Wasserabspaltung, während das Piperidinaddukt seine große Beständigkeit dadurch erweist, daß es bei derselben Erhitzungsdauer nur sehr wenig Benzalbis- β -naphthol (III) ergibt (Versuch 9 und 15, Tab. F).

¹⁾ Vgl. L. Claisen, a. a. O.

²⁾ Knoevenagel, Ann. Chem. 281, 29 (1894).

³⁾ Diese Anhydridbildung geht bei direkter Kondensation anscheinend leichter als aus dem fertig gebildeten Methanderivat (III).

Tabelle F

Kondensation von β -Naphthol und Benzaldehyd mit rauchender Salzsäure
und mit sekundären Aminen

	Ansatz der Kondensation	Lösungs- mittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
1.	2 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. Benzaldehyd in Eisessig + rauchende HCl ¹⁾	Eisessig	Im Eisschrank 6 Tage	Benzalbis- β -naphthol (Form. III) in Schwefelkohlenstoff digeriert, Schmp. 204—205°
2.	desgl. ²⁾	„	Zimmertemp. mehrere Tage	Benzalbis- β -naphthol I. Teil: in Schwefelkohlenstoff digeriert, Schmp. 205°, II. Teil: mit verdünnt kochender NaOH extrahiert, mit Säure ausgefällt, aus siedend. Alkohol umkryst. Schmp. 204—205°
3.	2 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. Benzaldehyd in Alkohol + rauchende HCl	Alkohol	desgl.	Benzalbis- β -naphthol aus sied. Alkohol, Schmp. 204—205°, Ausbeute 53% d. Th.
4.	Erhitzen von Benzal- bis- β -naphthol in siedendem Eisessig	Eisessig	118° (Sdp. d. Eisessigs) 1 Tag	Wenig Anhydrid des Benzal- bis- β -naphthol (Formel I) aus siedend. Eisessig, Schmp. 190°
5.	2 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. Benzaldehyd + 1 Mol. Piperidin	Alkohol	Zimmertemp. 5 Tage	Piperidinadditionskörper ³⁾ (Formel VIa) aus siedendem Benzol umkryst., Schmp. 198°
6.	2 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. Benzaldehyd + ein. Tropf. Piperidin	„	Zimmertemp. 6 Tage	Piperidinadditionskörper ³⁾ (VIa), Rohprodukt, Schmp. 196°
7.	+ 1 Mol. des Piperidin- additionskörpers VI + 1 Mol. β -Naphthol	Benz- aldehyd	Auf dem Wasser- bad $\frac{1}{2}$ Tag	Negativ (keine Bildung von Benzalbis- β -naphthol, unver- änderter Piperidinadditions- körper, Schmp. 198°, zurück- gewonnen)
8.	1 Mol. Piperidin- addukt (VI) + 1 Mol. β -Naphthol	Eisessig	118° (Sdp. d. Eisessigs) 1 Tag	Anhydrid des Benzalbis- β -naphthol (I) aus siedendem Eisessig, Schmp. 190°, Aus- beute 44% d. Th.
9.	desgl.	Chlor- benzol	132° (Sdp. des Chlor- benzols) 1 Tag	Wenig Benzalbis- β -naphthol aus sied. Alkohol, Schmp. 204 bis 205° (unveränd. Piperidin- additionskörper, Schmp. 197 bis 199° zurückgewonnen)

¹⁾ Vgl. L. Claisen, Ann. Chem. 237, 261 (1887).²⁾ Vgl. I. T. Hewitt u. A. I. Turner, Ber. 34, 202 (1901).³⁾ Vgl. I. B. Littman u. W. R. Brode, a. a. O.

Tabelle F (Fortsetzung)

	Ansatz der Kondensation	Lösungs- mittel	Temperatur und Reaktionsdauer	Ergebnis
10.	Auflösen des Piperidin- addukts in siedendem Alkohol	Alkohol	Lösung ist in der Hitze = gelb, Kälte = farblos	Unverändertes Piperidin- addukt, Schmp. 199°
11.	Erhitzen des Piperidin- addukts in siedendem Eisessig	Eisessig	118° (Sdp. d. Eisessigs) 1 Tag	Wenig Anhydrid des Benzal- bis- β -naphthol aus siedendem Alkohol umkryst., Schmp. 190°
12.	Auflösen des Dimethyl- aminaddukts ¹⁾ in siedendem Alkohol	Alkohol	Lösung ist in der Hitze = gelb, Kälte = farblos	Unveränderter Dimethylamin- additionskörper, Schmp. 162°
13.	1 Mol. Dimethyl- aminaddukt + 1 Mol. β -Naphthol	"	Auf dem Wasser- bad 2 Tage	Negativ (keine Bildung von Benzalbis- β -naphthol, unver- änderter Dimethylaminaddi- tionskörper, Schmp. 162°, zurückgewonnen)
14.	desgl.	Eisessig	118° (Sdp. d. Eisessigs) 1 Tag	Anhydrid von Benzalbis- β -naphthol (I) aus siedendem Eisessig, Schmp. 190°, Aus- beute 50% d. Th.
15.	desgl.	Chlor- benzol	182° (Sdp. des Chlor- benzols) 1 Tag	Benzalbis- β -naphthol (II) aus siedend. Alkohol. Schmp. 204 bis 205°, Ausbeute 44% d. Th.
16.	Erhitzen des Dimethyl- aminaddukts in siedendem Eisessig	Eisessig	118° (Sdp. d. Eisessigs) 1 Tag	Wenig Anhydrid des Benzal- bis- β -naphthol aus siedendem Alkohol, Schmp. 190°
17.	1 Mol. Dimethylamin- addukt + 1/4 Mol. Phenylhydrazin	"	118° (Sdp. d. Eisessigs)	Phenylhydrazon des Benz- aldehyds aus heißem Alkohol, Schmp. 154°
18.	2 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. Benzaldehyd	Alkohol	Zimmertemp. mehrere Wochen	Negativ (unverändertes β -Naphthol zurückgewonnen)
19.	1 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. Benzaldehyd	"	desgl.	desgl.
20.	2 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. Benzaldehyd ²⁾	Eisessig	118° (Sdp. d. Eisessigs) 1 Tag	Wenig Anhydrid des Benzal- bis- β -naphthol aus siedendem Eisessig, Schmp. 190°

Alle diese Versuche sprechen gegen die Auffassung von Littman und Brode³⁾, werden aber leicht verständlich, wenn man annimmt, daß der Kondensation zum Biskörper die intramolekulare Aminabspaltung und Bildung eines Äthylenkörpers

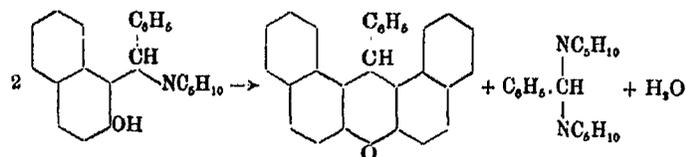
¹⁾ Dimethylaminadditionskörper von β -Naphthol und Benzaldehyd.

²⁾ Vgl. L. Claisen, a. a. O.

³⁾ A. a. O.

vorausgehen muß, entsprechend dem auf S. 246 (VII) gegebenen Schema. Die Versuche in Eisessig scheinen sogar ganz entscheidend für diese Auffassung zu sein. Diese Abspaltung von Amin kann nur stattfinden bei unsubstituiertem OH-Wasserstoff, wodurch sich die experimentellen Erfahrungen von Baeyer und Claisen¹⁾ zwanglos erklären.

Leider gelang es nicht, den Äthylenkörper zu fassen. Schon Littman und Brode²⁾ hatten beobachtet, daß die Aminaddukte, die selbst farblos sind und sich in kalten Lösungsmitteln farblos auflösen, beim Erhitzen z. B. in Alkohol gelb werden, während beim Erkalten die Farbe wieder zurückgeht, wenn auch übrigens nicht restlos. Es konnte nun in dem gelben Körper das Chinol vermutet werden, indem in der Hitze Amin sich abgespalten hatte (Formel VII), das sich beim Abkühlen weitgehend wieder anlagert (Versuch 10 u. 12, Tab. F). Deshalb wurde versucht, durch Kochen mit Eisessig, der das Amin abspaltet, wie dies auch beim Abkühlen die länger und tiefer bleibende Gelbfärbung zeigt, den gelben Körper, der mit konz. H₂SO₄ eine rote Halochromie gibt, zu isolieren. Dies gelang nur in Form eines leicht sich weiter verändernden Harzes. Wurde das Kochen mit Eisessig allzu energisch fortgesetzt, so zeigte die Bildung des Biskörpers (Anhydrid, I) an, daß tiefer greifende Zersetzung stattgefunden hatte (Versuch 11 u. 16, Tab. F). Eine solche könnte in einer Disproportionierung bestehen:



Wenigstens kann man nach Versuch 17 durch Kochen des Dimethylaminadduktes in Eisessig bei Gegenwart von Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Benzaldehyds erhalten, das durch Verdrängung des Piperidins durch Phenylhydrazin entstanden ist.³⁾

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Vgl. C. Bertini, Gazz. chim. Ital. 29, II, 28 (1899); S. Ruhemann u. E. R. Watson, Journ. Chem. Soc. 85, 466 (1904).

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die unter dem Einfluß von organischen Basen verlaufende Reaktion zwischen 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. reaktionsfähigen Methylenkörpers, also die zu einer Äthylenverbindung führende Reaktion (erster Teil der sogenannten Knoevenagelschen Reaktion) keine — katalytische — Reaktion ist, sondern über ein Addukt des organischenamins zum Äthylenkörper führt.

2. Die Reaktion zwischen 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. eines reaktionsfähigen Methylenkörpers verläuft ebenfalls über das Aminaddukt des Äthylenkörpers. Dieses reagiert aber nicht direkt unter doppelter Umsetzung mit der zweiten Molekel Methylenkörper weiter, sondern indirekt, indem der unter Abspaltung des Amins sich bildende Äthylenkörper die zweite Molekel Methylenkörper additiv aufnimmt. Ist das Aminaddukt des Äthylenkörpers unter den Versuchsbedingungen unlöslich oder beständig, so bildet sich kein Biskörper. Ebensowenig entsteht dieser mit solchen Aminen, die mit dem Äthylenkörper keine Addukte liefern.

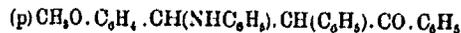
Der zweite Teil der Knoevenagelschen Reaktion ist demnach eine — katalytische — Reaktion, bestehend in der Aktivierung einer Lückenbindung durch das organische Amin.

3. Reaktionsfähig zum Äthylenkörper sind primäre und sekundäre Amine, die mit dem Aldehyd reagieren, zum Biskörper solche Amine, die mit dem Äthylenkörper labile Addukte bilden. Tertiäre Amine sind allgemein weniger wirksam und dies nur dann, wenn sie als Salze vorliegen.

4. Es ist wahrscheinlich, daß der Reaktionsverlauf ganz analog ist, wenn statt organischer Amine Säuren oder Alkalien als Kondensationsmittel verwandt werden.

Versuche

1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan,



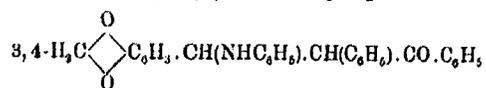
Bei einem Ansatz von 3 g Desoxybenzoin, 3,3 g Anisalanilin in 50 ccm Alkohol erhält man nach einer Reaktionsdauer von mehreren Wochen in einer Ausbeute von 70% ein Roh-

produkt, das nach dem Waschen mit kaltem Alkohol bei 156° schmilzt. Konz. Schwefelsäure löst den gelblichen Körper beim Erhitzen mit roter Farbe. Dasselbe Produkt erhält man beim Ansatz von Desoxybenzoin, Anilin und Anisaldehyd (1:1:1) in Alkohol.

0,1010 g Subst.: 5,2 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N$ Ber. N 3,4 Gef. N 3,69

1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-phenylamino-
2,3-diphenyl-3-oxo-propan,



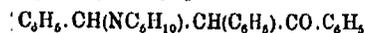
3 g Desoxybenzoin, 2,3 g Piperonal und 1,8 g Anilin werden in 50 ccm Alkohol gelöst. Nach einer Reaktionsdauer von mehreren Wochen wird in einer Ausbeute von 56% ein farbloser Körper erhalten, der in Alkohol digeriert bei 153—155° schmilzt. Er löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit intensiver roter Farbe.

0,1494 g Subst.: 4,35 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{28}H_{23}O_3N$ Ber. N 3,3 Gef. N 3,4

Kondensation von Desoxybenzoin und Aldehyden mit Piperidin

1,2,3-Triphenyl-1-piperidino-3-oxo-propan,

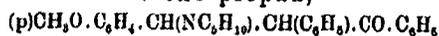


5 g Desoxybenzoin (1 Mol.) werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 2,5 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 2,5 g Piperidin ($1\frac{1}{4}$ Mol.) versetzt. Nach zweitägigem Stehen hat sich in einer Ausbeute von 60% der Theorie ein farbloser Körper aus der Lösung abgeschieden, der bei 147—148° schmilzt. Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther erhöht den Schmelzpunkt auf 155°. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erhitzen mit rotbrauner Farbe.

0,1732 g Subst.: 0,5980 g CO_2 , 0,1171 g H_2O . — 0,1924 g Subst.:
7 ccm N (24,5°, 760 mm).

$C_{30}H_{27}ON$ Ber. C 84,5 H 7,3 N 3,8
Gef. „ 84,71 „ 7,56 „ 4,17

1-(4-Methoxyphenyl)-1-piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan,

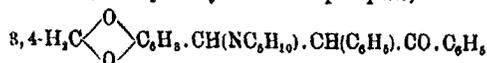


Aus 5 g Desoxybenzoin, 3,5 g Anisaldehyd und 2,5 g Piperidin (1:1:1 $\frac{1}{4}$) in 50 ccm Alkohol wird nach mehreren Tagen in einer Ausbeute von 72% der Theorie ein farbloses Rohprodukt erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther einen Körper vom Schmp. 149° ergibt. Konz. Schwefelsäure löst das Produkt beim Erwärmen mit roter Farbe.

0,0944 g Subst.: 0,2807 g CO₂, 0,0688 g H₂O. — 0,2119 g Subst.: 6,7 ccm N (22°, 764 mm).

C ₂₇ H ₂₇ O ₂ N	Ber. C 81,16	H 7,33	N 3,50
	Gef. „ 81,10	„ 7,56	„ 3,67

1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan,



5 g Desoxybenzoin (1 Mol.), 3,8 g Piperonal (1 Mol.) und 2,5 g Piperidin (1 $\frac{1}{4}$ Mol.) in 60 ccm Alkohol scheiden nach mehreren Wochen ein farbloses Produkt mit dem Schmp. 159° ab, die Ausbeute beträgt 66% der Theorie. Umkrystallisieren aus Benzol (aus benzolischer Lösung durch Zusatz von Petroläther ausgefällt) ändert den Schmelzpunkt von 159° nicht. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

0,1813 g Subst.: 0,3772 g CO₂, 0,0769 g H₂O. — 0,1583 g Subst.: 4,65 ccm N (22°, 751 mm).

C ₂₇ H ₂₇ O ₂ N	Ber. C 78,41	H 6,58	N 3,33
	Gef. „ 78,35	„ 6,72	„ 3,46

1-Piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan¹⁾,
H₂C(NC₅H₁₀).CH(C₆H₅).CO.C₆H₅

5 g Desoxybenzoin werden in 50 ccm Alkohol gelöst und 2 g einer wäßrigen 40prozent. Formaldehydlösung und 2,5 g Piperidin zugesetzt. Schon nach wenigen Tagen beginnt in dem Reaktionsgemisch die Abscheidung farbloser Krystalle, begünstigt durch Reiben der Gefäßwandung mit einem Glas-

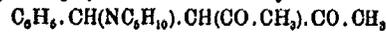
¹⁾ Vgl. C. Mannich u. D. Lammering, a. a. O.

stab. Mit Alkohol gewaschen, schmilzt das Produkt bei 90°. Umkrystallisieren aus warmem Petroläther erhöht den Schmelzpunkt auf 91°. Die Ausbeute beträgt 40% der Theorie. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit rotbrauner Farbe.

0,1338 g Subst.: 0,4005 g CO₂, 0,0953 g H₂O. — 0,1222 g Subst.: 5,85 ccm N (18°, 753 mm).

C ₂₀ H ₂₃ ON	Ber. C 81,86	H 7,90	N 4,77
	Gef. „ 81,63	„ 7,95	„ 5,08

1-Phenyl-1-piperidino-2-acetyl-3-oxo-butan¹⁾,

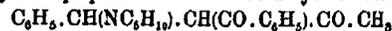


2 g Acetylaceton (1 Mol.) werden mit 2 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 1,7 g Piperidin (1 Mol.) versetzt. Beim Zusammenbringen der Komponenten tritt eine merkliche Erwärmung und alsbald eine Trübung des Reaktionsgemisches ein. Nach fünf-tägigem Stehen ist alles zu einer rötlich-gelben Masse erstarrt, die auf Ton gepreßt und getrocknet wird. Beim Lösen des Rohproduktes in siedendem Petroläther bleibt ein Rückstand, der sich als Benzalbisacetylaceton erweist. Die petrolätherische Lösung ergibt beim Eindengen im Vakuum farblose bei 83 bis 85° schmelzende Krystalle, deren Oberfläche unter Einwirkung der Luft rasch eine gelbe Farbe annimmt, die Ausbeute beträgt 55% der Theorie. Beim Erhitzen in konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit roter Farbe.

0,1242 g Subst.: 5,8 ccm N (19,5°, 765 mm).

C ₁₇ H ₂₃ O ₃ N	Ber. N 5,12	Gef. N 5,48
--	-------------	-------------

1-Phenyl-1-piperidino-2-benzoyl-3-oxo-butan,



3,2 g Benzoylaceton (1 Mol.) werden in 50 ccm Petroläther gelöst und der Lösung 2 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 2 g Piperidin (1¹/₄ Mol.) zugesetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das Reaktionsgemisch sich zu trüben und ein mehrtägiges Stehen führt zur Abscheidung von farblosen Krystallen, deren Menge langsam zunimmt. Das gegen 100° schmelzende Rohprodukt wird fein zerrieben, mit Alkohol befeuchtet und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Stehen über

¹⁾ Vgl. S. Ruhemann u. E. R. Watson, a. a. O.

Nacht wird von ungelöstem Körper abfiltriert und dieser mit Wasser und dann mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen. Das so behandelte Produkt schmilzt nach dem Trocknen auf Ton bei 118—119° (gelbe Schmelze). Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther ändert den Schmelzpunkt nicht. Die Ausbeute beträgt 53% der Theorie. Durch Einengen des petrolätherischen Filtrats des Rohproduktes kann eine weitere Menge des Piperidinadditionskörpers erhalten werden.

0,1449 g Subst.: 0,4180 g CO₂, 0,0964 g H₂O. — 0,1249 g Subst.: 4,7 ccm N (20°, 763 mm).

C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 78,76	H 7,52	N 4,17
	Gef. „ 78,67	„ 7,44	„ 4,40

Beim Umkrystallisieren aus Benzol zeigt es sich, daß beim Ausfällen mit Petroläther nur ein geringer Teil der gelösten Substanzmenge zurückerhalten wird, deshalb wird bei der Herstellung des Piperidinadditionskörpers zweckmäßig nur die Reinigung mit verdünnter Natronlauge vorgenommen und auf ein Umkrystallisieren verzichtet. Durch Schütteln mit Natronlauge wird unverändertes Benzoylacetone aus dem Rohprodukt herausgelöst.

Kondensation von β -Naphthol mit Benzaldehyd in Äthylalkohol mit rauchender Salzsäure

Benzalbis- β -naphthol¹⁾ (Formel III, β -Naphthol)

7,2 g β -Naphthol werden zusammen mit 2,7 g Benzaldehyd in einer zur Lösung bei Zimmertemperatur ausreichenden Menge Äthylalkohol gelöst und 2 ccm rauchender Salzsäure zugesetzt. Nach mehrtägigem Stehen hat sich eine größere Menge eines farblosen krystallinen Körpers abgeschieden, der abfiltriert und mit Äthylalkohol gewaschen bei 201° schmilzt. Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 204—205°, die Ausbeute beträgt 53% der Theorie.

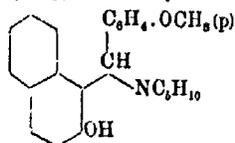
Dieses Produkt ist in kochender verdünnter Natronlauge restlos löslich. Beim Abkühlen der alkalischen Lösung scheidet sich ein seidigglänzendes Natriumsalz ab. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird wieder reines bei 204—205° schmelzendes Benzalbis- β -naphthol ausgefällt, das mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine intensive Rotfärbung zeigt.

¹⁾ Vgl. L. Claisen, I. T. Hewitt u. A. I. Turner, a. a. O.

0,1632 g Subst.: 0,5147 g CO₂, 0,0788 g H₂O.

C ₂₇ H ₃₀ O ₂	Ber. C 86,18	H 5,86
	Gef. „ 86,01	„ 5,40

1-(α-1-Piperidyl-(p)methoxybenzyl)-2-naphthol,

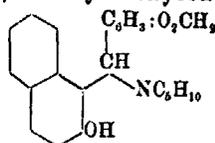


Der Lösung von 4,2 g β-Naphthol und 3,9 g Anisaldehyd in 15 ccm Alkohol werden 3,15 g Piperidin zugesetzt (Mengenverhältnis 1:1:1 $\frac{1}{4}$). Während einer längeren Reaktionsdauer hat sich am Boden des Gefäßes ein Öl abgeschieden, das unter Bildung eines krystallinen bei 134° schmelzenden Körpers erstarrt. In Benzol gelöst und mit Alkohol ausgefällt schmilzt das Produkt bei 137—139° (gelbe Schmelze), die Ausbeute beträgt 63% der Theorie. In kochender verdünnter Natronlauge ist es unlöslich. Seine Lösung in Alkohol wie auch in Eisessig färbt sich in der Hitze gelb, beim Abkühlen verschwindet die gelbe Farbe der alkoholischen Lösung vollständig, die der essigsauren Lösung allerdings nicht restlos. Das Produkt ist in kalter konz. Schwefelsäure wenig löslich, in der Wärme tritt jedoch Lösung unter leichter Rotfärbung ein, die beim weiteren Erhitzen in Orangegelb mit grüner Fluorescenz übergeht. Die essigsaure Lösung zeigt mit kalter konz. Schwefelsäure eine blau-violette Farbe.

0,1867 g Subst.: 0,3998 g CO₂, 0,0910 g H₂O. — 0,1645 g Subst.: 6,1 ccm N (20,5°, 760 mm).

C ₂₃ H ₂₄ O ₂ N	Ber. C 79,49	H 7,26	N 4,03
	Gef. „ 79,76	„ 7,45	„ 4,31

1-(α-1-Piperidyl-3,4-dioxymethylenbenzyl)-2-naphthol,



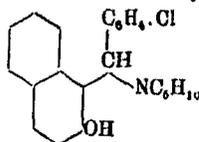
4,2 g β-Naphthol, 4,5 g Piperonal und 3,15 g Piperidin in 35 ccm Alkohol scheiden nach mehreren Wochen in einer Aus-

beute von 41% der Theorie ein Produkt als farblose Krystalle aus, das gegen 130° schmilzt. Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol (durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefällt) erhöht den Schmelzpunkt auf 141—143° (gelbe Schmelze). In kochender verdünnter Natronlauge ist der Körper unlöslich. Kalte konz. Schwefelsäure löst ihn mit tiefer violettstichiger blauer Farbe, dieselbe Farbe zeigt die Eisessiglösung mit konz. Schwefelsäure.

0,1514 g Subst.: 0,4261 g CO₂, 0,0872 g H₂O. — 0,1554 g Subst.: 5,3 ccm N (22°, 757 mm).

C ₂₂ H ₂₁ O ₂ N	Ber. C 76,41	H 6,42	N 8,88
	Gef. „ 76,75	„ 6,44	„ 8,93

1-(α -1-Piperidyl-(o)chlorbenzyl)-2-naphthol,



4,2 g β -Naphthol und 4,2 g o-Chlorbenzaldehyd werden in 8 ccm Alkohol gelöst und mit 2,4 g Piperidin versetzt. Bei der Zugabe des Piperidins tritt eine merkliche Temperaturerhöhung ein. Nach einer längeren Reaktionsdauer hat sich aus der rot gefärbten Lösung ein Produkt abgeschieden, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol bei 160—161° schmilzt. Die gelbe Schmelze erstarrt sofort wieder, um dann unscharf bei 200—210° sich nochmals zu verflüssigen. Die Ausbeute beträgt 43% der Theorie. Der Körper löst sich nicht in kochender verdünnter Natronlauge. Mit kalter konz. Schwefelsäure zeigt er eine schwache Rotfärbung, die beim Erhitzen stärker wird, um dann in Gelb mit grüner Fluorescenz überzugehen.

0,1335 g Subst.: 0,3692 g CO₂, 0,0748 g H₂O.¹⁾ — 0,1534 g Subst.: 5,5 ccm N (24,5°, 756 mm). — 0,1758 g Subst.: 0,0735 g AgCl.

C ₂₇ H ₂₇ ONCl	Ber. C 75,07	H 6,8	N 8,98	Cl 10,10
	Gef. „ 75,42	„ 6,27	„ 4,09	„ 10,34

¹⁾ Diese Analysen verdanken wir den Herren P. Scheidt und H. Kobs, Bonn.

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium
der Technischen Hochschule Aachen

Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen, II

Von Alfons Schloemer

(Eingegangen am 5. Februar 1932)

22. 112

In derselben Art, wie in der ersten Mitteilung angegeben¹⁾, wurden auch Mischungen aus den Oxyden des Thoriums und des Ceriums bezüglich ihrer Lumineszenz im Kathodenstrahl untersucht. Das Thoriumoxyd ist als lumineszierend bereits von Ch. Baskerville²⁾ angegeben worden, jedoch ist ihm der wirksame Bestandteil unbekannt geblieben. Es dürfte sich dabei auch um oxydische Verunreinigungen seltener Erden gehandelt haben.

Dargestellt wurden diese Leuchtmassen durch Anfeuchten des sehr fein gepulverten Thoriumoxyds mit einer Cernitratlösung, Verdampfen des Wassers unter Rühren mit einem Platindraht und nachfolgendem heftigen Glühen im elektrischen Ofen.

Während im ultravioletten Licht einer Quarzlampe mit Uviolfilter und auch im nicht konzentrierten Kathodenstrahl an den Massen keine Leuchterscheinungen wahrgenommen werden konnten, zeigte sich bei Bestrahlung mit konzentriertem Kathodenstrahl (70 kV Erregerspannung) eine starke, aber nach beendeter Erregung schnell wieder abklingende Lumineszenz. Allerdings erreichte das Material erst nach einer Bestrahlung von der Dauer etwa einer halben Sekunde seine höchste Leuchtkraft.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 133, 51 (1932).

²⁾ Ch. Baskerville u. G. F. Kunz, Am. Journ. of Science IV, 17, 79 (1904).

Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die zur Lichtemission¹⁾ notwendige Elektronenbeweglichkeit²⁾ erst bei einem bestimmten, durch die Beschießung mit Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeiten erreichbaren Minimalerregungszustand³⁾ möglich wird. Beim Thoriumoxyd kann die größte Lichtausbeute nur bei einem Gehalt an Cerium, berechnet als CeO_2 , von 0,9% erhalten werden.

Sowohl bei höherem, wie auch bei niedrigerem Gehalt an CeO_2 ist die Leuchtmasse weniger ergiebig. Das ist bemerkenswert insofern, als dieses Verhältnis von ThO_2 zu CeO_2 auch beim Auerglühllicht sich als das günstigste erwiesen hat. Die Lumineszenzfarbe der Leuchtmasse mit 0,9% CeO_2 ist gelbrot; bei steigendem Cergehalt wird sie braunrot, bei sinkendem Gehalt geht sie in Rosa über.

¹⁾ Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 31, 674 (1910).

²⁾ Ph. Lenard u. S. Sealand, Ann. d. Phys. 28, 476 (1909).

³⁾ Ob dieser „Erregungszustand“ durch die elektrischen oder durch die Wärmewirkungen des Kathodenstrahls zustande kommt, bleibt dahingestellt.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes in Prag

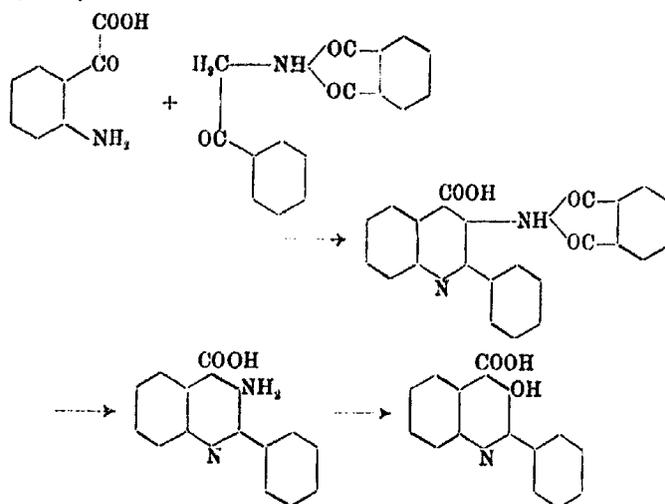
Chinolinderivate, XXXVIII

Synthese 2-phenylterter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren

Von Hanns John

(Eingegangen am 17. Februar 1932)

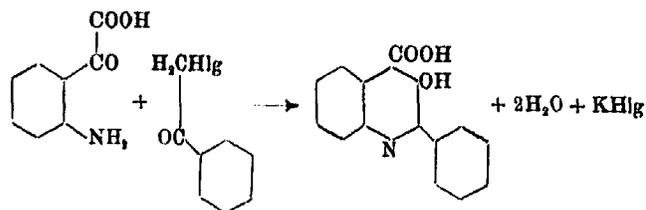
Die 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure wurde bereits von Fr. Nicolaier und M. Dohrn¹⁾ erwähnt. — Von S. Berlingozzi und C. Marzella²⁾ wurde diese Verbindung durch Vereinigung von Isatin mit ω -Phenacyl-phthalimid, Abspalten der Phthalsäure von der so erlangten 2-Phenyl-3-phthalimido-chinolin-4-carbonsäure und Überführung der Aminogruppe in Hydroxyl erhalten.



¹⁾ Deutsches Archiv f. klin. Medizin 93, 847 (1908).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1924, II, S. 2368 [Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) 32, II, 403—406 (1923)].

Ein einfacheres und kürzeres Verfahren zur Darstellung der in Frage stehenden Säure und ihrer Substitutionsprodukte wurde in der Kondensation von Isatin bzw. dessen Homologen mit ω -halogenierten, fett-aromatischen Ketonen gefunden. Z. B.

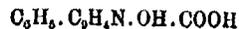


Bei mit Isatin und ω -halogeniertem Acetophenon durchgeführten Versuchen wurde beobachtet: ω -Chlor-acetophenon ergab unter den günstigsten bisher angewandten Bedingungen geringere Ausbeuten als ω -Brom-acetophenon. Mit ω -Jod-acetophenon wurden unter den gleichen Verhältnissen nur Spuren der angestrebten Säure gewonnen. — Bei Verwendung von ω -Brom-acetophenon erwies sich die Benutzung von Natronlauge verschiedener Konzentration oder von Kaliumacetat an Stelle der Kalilauge und Zusatz von Alkohol ohne Vorteil. — 15stündiges Erhitzen der Komponenten mit der 5fachen Menge¹⁾ 33 prozent. Kalilauge als die des angewandten Ketons — auf dem Wasserbade — lieferte vorläufig die besten Ergebnisse.

Die 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure wurde zunächst in einer Menge von 38,5% d. Th. — bezogen auf Isatin erlangt. Die Ausbeuten bei der Synthese der im folgenden beschriebenen Substitutionsprodukte dieser Substanz betragen 22—66%.

Über Derivate dieser Säuren und die durch Decarboxylierung derselben erhaltenen Verbindungen und über die Kondensation von Isatinen mit ω -di- und ω -tri-halogenierten, fett-aromatischen Ketonen wird später berichtet werden.

¹⁾ H. John, dies. Journ. [2] 117, 214 (1927).

Beschreibung der Versuche(Durchgeführt von **Robert Fränkel**)**2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure,**

3 g Isatin werden in 15 g frisch bereiteter 33 prozent. Kalilauge gelöst, 2,8 g ω -Brom-acetophenon¹⁾ (Schmp. 50°) zugefügt und die Mischung 15 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf werden 50 ccm Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit 5 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt, warm filtriert und der Rückstand zweimal mit je 50 ccm 2prozent. Soda ausgekocht. — Das auf dem Filter gesammelte Harz wiegt nach Waschen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0,5 g. — Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingeengt, nach Zugabe von ein wenig Tierkohle filtriert, in der Kälte mit 2n-Essigsäure angesäuert und 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Dann wird der gelbe Niederschlag mit kaltem Wasser neutral gewaschen und erst im Vakuum, später bei 110° gewichtskonstant getrocknet. Menge: 1,9 g. Schmp. 199°. Diese Substanz wird in 100 ccm 1 prozent. Soda gelöst, die Lösung filtriert und wie früher mit 2n-Essigsäure angesäuert. Das Produkt wird zweimal aus je 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, wodurch gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 207° erhalten werden. — S. Berlingozzi und C. Marzella²⁾ geben 206—207° an.

0,2462 g Subst.: 11,7 ccm N (20°, 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	Ber. N 5,28	Gef. N 5,20
--	-------------	-------------

Die über diese Säure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich in der Hitze in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser, in heißen verdünnten Mineralsäuren, in Eisessig bei Zimmertemperatur. — Das Natrium und das Kaliumsalz wird beim Kochen der wäßrigen Lösungen derselben gespalten.

¹⁾ B. Möhlau, Ber. 15, 2465 (1882).²⁾ Chem. Zentralbl. 1924, II, S. 2868.

2-Phenyl-3-oxy-6-chlor-chinolin-4-carbonsäure,
 $C_6H_5.C_6H_3ClN.OH.CO_2H$

1,5 g 5-Chlor-isatin¹⁾ (Schmp. 247°), gelöst in 6 g 33 Prozent. Kalilauge, werden mit 1,2 g ω -Brom-acetophenon 15 Stunden wie vorstehend angegeben erwärmt. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wird 5 Minuten gekocht, filtriert und das auf dem Filter gesammelte Harz portionsweise so lange mit 2 Prozent. Soda ausgekocht, bis eine Probe des Filtrates mit Essigsäure nach längerem Stehen keine Fällung gibt. — Hierfür sind etwa 100 ccm Sodalösung erforderlich. — Die Menge des Harzes beträgt nach Waschen und Trocknen 1,1 g. — Die vereinigten Filtrate werden wie oben beschrieben behandelt. Ergebnis: 1,0 g Substanz vom Schmp. 205°. Lösen in 50 ccm 2 Prozent. Soda und Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure liefert 0,95 g eines bei 209° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 10 ccm 75 Prozent. Alkohol ergibt gelbe, prismatische Krystalle. Schmp. 211°.

0,2242 g Subst.: 9,3 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,51

Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol und Toluol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren und Eisessig.

Li-, Be- und Mg-Salz: in Wasser leicht löslich. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag-, Cd-, Au-, Hg- und Bi-Salz: undentlich krystallisierte Niederschläge. Ca-Salz: prismatische Nadeln. Cu-Salz: feine Nadeln. Zn-Salz: farblose, würfelförmige Krystalle. Sr-Salz: Prismen. Sn-Salz: amorph erscheinende Fällung. Pb-Salz: große, unregelmäßige Platten.

2-Phenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure,
 $C_6H_5.C_6H_3BrN.OH.CO_2H$

3 g 5-Brom-isatin²⁾ (Schmp. 248°), gelöst in 10,5 g 33 Prozent. Kalilauge, werden mit 2,1 g ω -Brom-acetophenon wie früher erwärmt und der Versuch — gleich den nachfolgenden — in der bei der Darstellung der 2-Phenyl-3-oxy-6-chlor-chinolin-4-carbonsäure geschilderten Weise auf-

¹⁾ L. Marchlewski, Ber. 14, 1033 (1881); D.R.P. 206537.

²⁾ W. Borsche u. W. Jakobs, Ber. 47, 360 (1914).

gearbeitet. Ergebnis: 0,3 g Harz und 1 g bei 185° schmelzende Säure. Umkrystallisation aus 40 ccm Methylalkohol liefert gelbe, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2548 g Subst.: 9,1 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{10}H_{10}O_2NBr$ Ber. N 4,07 Gef. N 3,9

Die Säure löst sich leicht in Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther und Eisessig, in der Hitze in Methylalkohol, Benzol und Toluol, schwer in Petroläther und Wasser, sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li- und Sn-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Be-, Al-, Ca-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag-, Cd-, Pt-, Au-, Hg- und Bi-Salz: amorph erscheinende Fällungen. Zn-Salz: große Prismen. Sr-Salz: Nadeln. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Pb-Salz: undeutlich krystallisierter Niederschlag.

2-Phenyl-3-oxy-6-jod-chinolin-4-carbonsäure,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4JN.OH.COOH$

2,5 g 5-Jod-isatin¹⁾ (Schmp. 264°) und 1,5 g ω -Bromacetophenon in 7,5 g 33prozent. Kalilauge: 2,1 g Harz und 0,8 g Substanz vom Schmp. 194°. Durch Umkrystallisation aus 10 ccm Alkohol werden gut ausgebildete, orange gefärbte Prismen erlangt, die bei 195° schmelzen.

0,2702 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{10}H_{10}O_2NJ$ Ber. N 3,58 Gef. N 3,48

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Äther, Petroläther und Wasser.

Li-, Be- und Zn-Salz: leicht löslich. Mg-Salz: feine, lange Nadeln. Ca-Salz: farblose, in der Hitze lösliche Platten. Sr-Salz: rhombische Platten. Ba-Salz: undeutlich krystallisierter Niederschlag. Das Fe-, Co-, Ni- und Cu-Salz werden beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

2-Phenyl-3-oxy-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_3(CH_3)N.OH.COOH$

2 g 5-Methyl-isatin²⁾ (Schmp. 183°) und 2,4 g ω -Bromacetophenon in 12 g 33prozent. Kalilauge: 1,8 g Harz und

¹⁾ W. Borsche, H. Weussenmann u. A. Fritsche, Ber. 57, 1770 (1924).

²⁾ P. J. Meyer, Ber. 16, 2261 (1893).

1,9 g Substanz vom Schmp. 185°. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol liefert gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 193°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 50 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1982 g Subst.: 9,3 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,02 Gef. N 5,16

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Äther, Petroläther und Wasser. In Eisessig und verdünnten Mineralsäuren ist die Verbindung leicht löslich.

Li-, Be-, Mg- und Sn-Salz: sehr leicht löslich. Al-, Ca-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Sr-, Ag-, Cd-, Au- und Bi-Salz: amorph erscheinende Niederschläge. Cu-Salz: würfelförmige Krystalle. Zn-Salz: kurze Nadeln. Pt-Salz: plattenförmige Krystalle. Pb-Salz: rhombische Platten.

2-Phenyl-3-oxy-6,8-dibrom-chinolin-4-carbonsäure,

$C_{16}H_6Br_2N.OH.CO_2H$

3 g 5,7-Dibrom-isatin¹⁾ (Schmp. 250°) und 1,6 g ω -Brom-acetophenon in 8 g 33prozent. Kalilauge: 0,3 g Harz und 2,1 g Substanz vom Schmp. 186°. Umkrystallisation aus 50 ccm Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 187°.

0,2298 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{16}H_6O_3NBr_2$ Ber. N 3,30 Gef. N 3,41

Die Säure löst sich in Alkohol bei Zimmertemperatur, in heißem Methylalkohol, Toluol und Xylol, schwer in Äther, Benzol, Petroläther und Wasser. In Eisessig und verdünnten Mineralsäuren ist die Verbindung leicht löslich.

Li-, Be- und Mg-Salz: sehr leicht löslich. Ca-Salz: feine Nadeln. Zn-Salz: prismatische, Sn-Salz: würfelförmige Krystalle. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Ag-, Cd-, Hg-, Pb- und Bi-Salz: undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-6,8-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure,

$C_{18}H_{16}O_3N(CH_3)_2.OH.CO_2H$

1,5 g 5,7-Dimethyl-isatin²⁾ (Schmp. 242°) und 1,7 g ω -Brom-acetophenon in 8,5 g 33prozent. Kalilauge: 1,4 g Harz

¹⁾ D. R. P. 245042.

²⁾ D. P. Anm. J. 33975, IVa (12p) [2] (1930).

und 1,2 g Substanz vom Schmp. 158°. Umkrystallisation aus 30 ccm 70 Prozent. Methylalkohols erhöht den Schmelzpunkt auf 155°.

0,1886 g Subst.: 7,9 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N$ Ber. N 4,76 Gef. N 4,68

Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Toluol und Xylol, in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Petroläther und Wasser. In Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren ist sie leicht löslich.

Li-, Be- und Mg-Salz: leicht löslich. Ca-Salz: monokline Krystalle. Zn-Salz: farblose Prismen. Sr-Salz: rhombische Platten. Ba-Salz: leicht löslicher Niederschlag. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag-, Cd-, Pt-, Au-, Hg-, Pb- und Bi-Salz: undeutlich krystallisierte Fällungen.

2-Phenyl-3-oxy-4'-chlor-chinolin-4-carbonsäure,

$C_9H_8Cl.C_6H_4N.OH.CO_2H$

2,4 g Isatin und 4 g ω -Brom-4-chlor-acetophenon¹⁾ (Schmp. 96°) in 20 g 33prozent. Kalilauge; 2,1 g Harz und 3 g Substanz vom Schmp. 168°. Umkrystallisation aus 60 ccm 70prozent. Alkohols liefert hellgelbe Prismen, die bei 169° schmelzen.

0,247 g Subst.: 10,2 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NCl$ Ber. 4,68 Gef. N 4,55

Die Säure löst sich leicht in den obengenannten Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und Äther, schwer in Petroläther und Wasser. Leicht in Eisessig und verdünnten Mineralsäuren.

Li- und Be-Salz: leicht löslich. K-Salz: lange Nadeln. Mg-Salz: undeutlich krystallisiert. Ag-Salz: Nadeln. Ba-Salz: amorph erscheinende Fällung. Hg-Salz: farblose Platten. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert. — Die gelbe Lösung der Verbindung in 70prozent. Alkohol wird auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid rot.

2-Phenyl-3-oxy-4'-brom-chinolin-4-carbonsäure,

$C_9H_7Br.C_6H_4N.OH.CO_2H$

1,3 g Isatin und 2,5 g ω -4-Dibrom-acetophenon²⁾

¹⁾ Bull. Soc. Chim. (3) 21, 69.

²⁾ W. Lee Judfind u. E. Emmet Reid, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1043; Chem. Zentralbl. 1920, III, S. 310.

(Schmp. 109°) in 12,5 g 33prozent. Kalilauge: 0,8 g Harz und 1,7 g Substanz vom Schmp. 152°. Umkrystallisation aus 200 ccm Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1994 g Subst.: 7,1 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{10}H_9O_2NBr$ Ber. N 4,07 Gef. N 3,9

Die Löslichkeit der Säure stimmt mit der eben beschriebenen überein.

Li-, Be- und Mg-Salz: sehr leicht löslich. K-Salz: prismatische Nadeln. Ca-Salz: rhombische Platten. Cu-Salz: plattenförmige Krystalle. Ag- und Cd-Salz: amorph erscheinende Niederschläge. Pb-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4'-jod-chinolin-4-carbonsäure,

$C_{10}H_7J.C_6H_4N.OH.CO_2H$

1,8 g Isatin und 2 g ω -Brom-4-jod-acetophenon¹⁾ (Schmp. 101°) in 10 g 33prozent. Kalilauge: 1,8 g Harz und 1 g Substanz vom Schmp. 158°. Umkrystallisation aus 200 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 160°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 25 ccm Alkohol liefert orangegefärbte, nadelförmige Krystalle, die bei 161° schmelzen.

0,2094 g Subst.: 6,9 ccm N (21°, 740 mm).

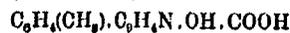
$C_{10}H_7O_2NJ$ Ber. N 3,58 Gef. N 3,64

Die Säure löst sich gleich den beiden vorstehend beschriebenen Produkten.

Li-, Be-, Mg-, Cu- und Sn-Salz: sehr leicht löslich. Ca-Salz: prismatische Krystalle. Hg-Salz: große, farblose Prismen. Pb-Salz: Platten. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Pt-, Au- und Bi-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge.

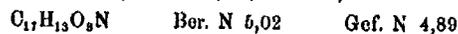
¹⁾ 10 g nach R. Schweitzer [Ber. 24, 551 (1891)] in einer Ausbeute von 70% erlangtes 4-Jod-acetophenon (Schmp. 85°) werden in einem Erlenmeyerkolben in 80 g Eisessig gelöst, 3,8 g Brom zugesetzt und die dunkelrote Lösung mit dem Osram Vitaluxstrahler, Type G 100 (Stromverbrauch 500 W), aus einer Entfernung von 50 cm bis zum Umschlagen der Farbe nach Gelb (etwa 9 Minuten) belichtet. Dann wird in 2 Liter kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag nach 48 stündigem Stehen im Eisschrank bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 8,7 g. Schmp. 98°. Umkrystallisation aus 80 ccm 70prozent. Alkohol liefert farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 101°. — Das Keton löst sich leicht in Äther und Benzol, in der Hitze in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Chloroform und Petroläther.

2-Phenyl-3-oxy-4'-methyl-chinolin-4-carbonsäure,



2,8 g Isatin und 4 g ω -Brom-4-methyl-acetophenon¹⁾ (Schmp. 49°) in 20 g 33prozent. Kalilauge: 3,2 g Harz und 1,6 g Substanz vom Schmp. 175°. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol ergibt gelbe, prismatische Nadeln, die bei 180° schmelzen.

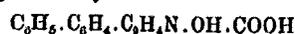
0,2146 g Subst.: 9,5 ccm N (22°, 746 mm).



Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Benzol, Toluol und Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser. In heißer 2n-Salzsäure ist das Produkt löslich. Beim Abkühlen scheiden sich lange, feine Nadeln aus. In verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Eisessig löst sich die Verbindung leicht.

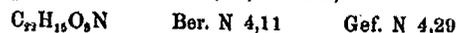
Li- und Be-Salz: leicht löslich. K-Salz: seidenglänzende Nadeln. Die übrigen Metallsalze werden beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen gespalten.

2-Diphenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure,



1,4 g Isatin und 2 g ω -Brom-4-phenyl-acetophenon²⁾ (Schmp. 95°) in 10 g 33prozent. Kalilauge: 2,2 g Harz und 0,6 g Substanz vom Schmp. 161°. Aus 20 ccm Alkohol Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1186 g Subst.: 4,6 ccm N (20°, 740 mm).



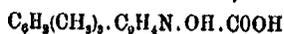
Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol, schwer in Äther und Wasser.

Li-, Na- und K-Salz: leicht löslich. Die übrigen Metallsalze werden beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen gespalten.

¹⁾ Fr. Kunkel, Ber. 80, 577 (1897).

²⁾ Lösen von 1 Teil des nach R. Adam [Ann. Chem. (8) 15, 255] dargestellten 4-Phenyl-acetophenons in 12 Teilen Eisessig, Zugabe der berechneten Menge Brom, Belichtung und Anfarbaltung des Versuches wie beim ω -Brom-4-jod-acetophenon beschrieben, liefert in einer Ausbeute von 70% die angestrebte — nach Umkrystallisation aus Äther und Alkohol bei 95° schmelzende — Verbindung.

2-Phenyl-3-oxy-2',4',6'-trimethyl-chinolin-4-carbonsäure,



1,5 g Isatin und 2,5 g ω -Brom-aceto-mesitylen¹⁾ (Schmp. 48°) in 12,5 g 33prozent. Kalilauge: 2,7 g Harz und 0,5 g Substanz vom Schmp. 174°. Umkrystallisation aus 20 ccm 75prozent. Alkohols liefert gelbbraune, nadelförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1842 g Subst.: 7,7 ccm N (18°, 788 mm).

$C_{19}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,78 Gef. N 4,65

Die Säure löst sich leicht in den oben genannten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwer in Äther, Petroläther und Wasser. In 2n-Salzsäure ist die Verbindung schwer, in 2n-Schwefelsäure und 2n-Salpetersäure leicht löslich.

Li-, Mg-, Ca- und Sr-Salz: leicht löslich. Al-, Co-, Ni- und Cd-Salz: Nadeln. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4',6'-dichlor-chinolin-4-carbonsäure,
 $C_6H_4Cl_2.C_6H_4N.OH.CO_2H$

3 g 5-Chlor-isatin und 3,4 g ω -Brom-4-chlor-acetophenon in 17 g 33prozent. Kalilauge: 3,9 g Harz und 1,8 g Substanz vom Schmp. 190°. Nach Umkrystallisation aus 50 ccm 75proz. Alkohol gelbe, nadelförmige Krystalle, die bei 191° schmelzen.

0,1978 g Subst.: 7,1 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{16}H_8O_3NCl_2$ Ber. N 4,19 Gef. N 4,02

Die Säure löst sich leicht in den bereits genannten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwerer in Äther, sehr schwer in Wasser. Leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Mg-, Ca- und Zn-Salz: sehr leicht löslich. Be-Salz: nadelförmige Krystalle. Al-Salz: unregelmäßige Platten. Pt-Salz: prismatische Nadeln. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

¹⁾ Darstellung aus dem nach Dittrich u. V. Meyer [Ann. Chem. 284, 138 (1891)] und W. Molz [Ber. 30, 1271 (1897)] erlangten 2,4,6-Trimethyl-acetophenon wie beim ω -Brom-4-jod-acetophenon beschrieben. Reinigung durch Umkrystallisation aus Äther und Alkohol. Ausbeute 75%.

2-Phenyl-3-oxy-4', 6-dibrom-chinolin-4-carbonsäure,
 $C_8H_4Br_2C_6H_4BrN.OH.CO_2H$

2 g 5-Brom-isatin und 2 g ω ,4-Dibrom-acetophenon in 10 g 33prozent. Kalilauge: 2,3 g Harz und 0,9 g Substanz vom Schmp. 219°. Umkrystallisation aus 30 ccm Alkohol liefert Nadeln, die bei 220° schmelzen.

0,2528 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{16}H_8O_2NBr_2$ Ber. N 3,30 Gef. N 3,16

Die Säure löst sich in der Hitze in den erwähnten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwerer in Äther und Chloroform, schwer in Wasser. Leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-Salz: leicht löslich. Be-Salz: lange Nadeln. Mg-Salz: rhombische Platten. Ca-Salz: Nadeln. Sr-Salz: würfelförmige Krystalle. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4', 6-dijod-chinolin-4-carbonsäure,
 $C_8H_4J_2C_6H_4JN.OH.CO_2H$

2 g 5-Jod-isatin und 2,5 g ω -Brom-4-jod-acetophenon in 12,5 g 33prozent. Kalilauge: 3,1 g Harz und 0,9 g unter Zersetzung bei 180° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 182°.

0,2738 g Subst.: 6,4 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_4O_2NJ_2$ Ber. N 2,70 Gef. N 2,56

Die Säure verhält sich in bezug auf die Löslichkeit der vorstehend beschriebenen gleich.

Li- und Be-Salz: leicht löslich. K-, Mg- und Ca-Salz: prismatische Nadeln. Cu-Salz: rhombische Platten. Hg-Salz: lanzettförmige Nadeln. Pb-Salz: große, würfelförmige Krystalle. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4'-chlor-6-jod-chinolin-4-carbonsäure,

$C_8H_4ClC_6H_4JN.OH.CO_2H$

2 g 5-Jod-isatin und 2,2 g ω -Brom-4-chlor-acetophenon in 11 g 33prozent. Kalilauge: 2,1 g Harz und 1,3 g Substanz vom Schmp. 228°. Umkrystallisation aus 50 ccm 75prozent. Alkohol ergibt gelbe, prismatische Nadeln, die gleichfalls bei 228° schmelzen.

0,1984 g Subst.: 5,6 ccm N (21°, 738 mm).

 $C_{16}H_{13}O_2NClJ$ Ber. N 3,28 Gef. N 3,10

Die Säure löst sich leicht in den Alkoholen, Benzol, Toluol, schwerer in Äther, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Mg-, Ca-, Zn-, Sr- und Pb-Salz: leicht löslich. Cu-Salz: unregelmäßig ausgebildete Platten. Ag- und Cd-Salz: nadelförmige Krystalle. Pt- und Hg-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4'-brom-6-jod-chinolin-
4-carbonsäure,

 $C_{16}H_9BrO_2JN.OH.CO_2H$

2 g 5-Jod-isatin und 2 g ω , 4-Dibrom-acetophenon in 10 g 33prozent. Kalilauge: 2,5 g Harz und 1 g unter Zersetzung bei 239° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 30 ccm 75prozent. Alkohol liefert breite, prismatische Krystalle vom Schmp. 240°.

0,2888 g Subst.: 7,4 ccm N (18°, 736 mm).

 $C_{16}H_9O_2NBrJ$ Ber. N 2,97 Gef. N 2,80

Die Säure löst sich in den oben erwähnten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li- und Be-Salz: leicht löslich. Na-Salz: seidenglänzende Nadeln. Mg-Salz: prismatische Krystalle. Ca-Salz: würfelförmige Krystalle. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Sr-Salz: lange Nadeln. Ba-Salz: oktaedrische Krystalle. Pt-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4', 6-dimethyl-chinolin-
4-carbonsäure,

 $C_{18}H_{15}(CH_3)_2O_2N.OH.CO_2H$

2 g 5-Methyl-isatin und 1,4 g ω -Brom-4-methyl-acetophenon in 7 g 33prozent. Kalilauge: 1,8 g Harz und 1,1 g Substanz vom Schmp. 212°. Umkrystallisation aus 30 ccm Alkohol ergibt große Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2114 g Subst.: 9,3 ccm N (24°, 752 mm).

 $C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 4,76 Gef. N 4,57

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Benzol, Toluol und Äther, schwer in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren.

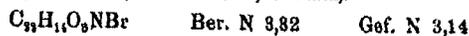
Li-, Na- und K-Salz: sehr leicht löslich. Mg-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze werden beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

2-Diphenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure,



1,6 g 5-Brom-isatin und 2 g ω -Brom-4-phenyl-acetophenon in 10 ccm 33 procent. Kalilauge: 1,9 g Harz und 1,1 g bei 274° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 80 ccm Alkohol liefert nadelförmige, meist zu kugelige Drusen angeordnete, Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

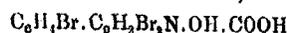
0,2126 g Subst.: 6,0 ccm N (20°, 744 mm).



Die Säure löst sich in heißem Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Toluol und Xylol, schwer in Methylalkohol, Benzol, sehr schwer in Äther, schwer in verdünnten Mineralsäuren, leicht in Eisessig.

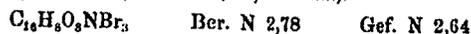
Li-Salz: sehr leicht löslich. Na-Salz: kleine, nadelförmige Krystalle. K-Salz: breite, prismatische Nadeln. Die übrigen Metallsalze werden beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

2-Phenyl-3-oxy-4',6,8-tribrom-chinolin-4-carbonsäure,



3,8 g 5,7-Dibrom-isatin und 3 g ω , 4-Dibrom-acetophenon in 15 g 33 procent. Kalilauge: 3,2 g Harz und 2,9 g Substanz vom Schmp. 205°. Umkrystallisation aus 60 ccm Alkohol ergibt große prismatische, bei 208° schmelzende Krystalle.

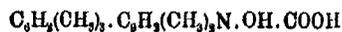
0,2482 g Subst.: 5,9 ccm N (18°, 738 mm).



Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Be-, Co- und Zn-Salz: leicht löslich. Mg-Salz: Prismen. Ca-Salz: würfelförmige Krystalle. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Sr-Salz: feine Nadeln. Ba-Salz: rhombische Krystalle. Die übrigen Metallsalze stellen undeutlich krystallisierte, schwer lösliche Niederschläge dar.

2-Phenyl-3-oxy-2',4',6',6,8-pentamethyl-chinolin-4-carbonsäure,



1,5 g 5,7-Dimethyl-isatin, in 10 g 33 prozent. Kalilauge, und 2 g ω -Brom-aceto-mesitylen: 2 g Harz und 0,7 g Säure vom Schmp. 202°. Umkrystallisation aus 50 ccm 75 prozent. Alkohol liefert dunkelgelbe, nadelförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1892 g Subst.: 6,6 ccm N (19°, 758 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 4,18 Gef. N 3,97

Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser. In 2 n-Salzsäure ist die Verbindung in der Hitze löslich. Beim Erkalten scheiden sich große, farblose, plattenförmige Krystalle aus. In 2 n-Salpetersäure, Schwefelsäure und Eisessig ist das Produkt leicht löslich.

Li-, Be- und Mg-Salz: leicht löslich. Ca-Salz: prismatische Nadeln. Cu-Salz: große Platten. Zn-Salz: Prismen. Sr-Salz: würfelförmige Krystalle. Cd-Salz: kurze Nadeln. Ba-Salz: unregelmäßig ausgebildete, würfelförmige Krystalle. Hg- und Pb-Salz: lange meist an den Ecken zugespitzte Prismen. Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag- und Bi-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie
der Technischen Hochschule zu Dresden

Beiträge zur Kenntnis der Reduktions- verhältnisse von Fehlingscher Lösung

Von A. Heiduschka und W. Biethan

(Eingegangen am 7. Februar 1932)

Als beherrschende Methode zur quantitativen Zuckerbestimmung dient seit langer Zeit die Reduktion alkalischer Kupfersalzlösungen. Die Menge des entstehenden Cuprooxyds wird gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt, woraus sich Rückschlüsse auf die Menge des reduzierenden Zuckers ergeben. Die Menge des vorhandenen Zuckers steht zur Menge des gebildeten Cuprooxyds in einem bestimmten Verhältnis, aber nur dann, wenn die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Die Methoden für die quantitative Zuckerbestimmung mit alkalischen Metallsalzlösungen sind somit im wesentlichen empirisch, da nur ganz bestimmte und für jeden Einzelfall wechselnde Versuchsbedingungen genaue Werte für die Reduktionskraft und somit für die Menge des vorhandenen Zuckers ergeben. So ergibt sich die Tatsache, daß der Zuwachs von Cuprooxyd und die Menge des angewendeten Zuckers nicht proportional ist. Nur durch vorhergehende Bestimmungen mit reinen Zuckerlösungen konnten brauchbare Zuckerreduktionstabellen erhalten werden. Die hier benutzte Reaktion verläuft also nicht stöchiometrisch, eine Tatsache, die allgemein bekannt ist und auf der leichten Veränderlichkeit des Reaktionsproduktes in der Fehlingschen Lösung (Cuprooxyd) beruht.

Die Ursachen der Beeinflussung dieser Reaktionen können, wie von verschiedenen Autoren gezeigt wird, sehr mannigfaltiger Art sein. Es kommen hauptsächlich folgende in Betracht:

1. Die Wahl der das CuO in Lösung haltenden Zusätze und die in einer solchen Lösung eintretende Reduktion (Selbstreduktion).
2. Die Konzentration des Alkalis der Lösung.
3. Die Kupferkonzentration der Lösung.
4. Die Zuckermenge.
5. Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Lösung.
6. Temperatur während der Zuckerreduktion.

Hiervon sind die Punkte 2—6¹⁾ näher untersucht worden, während Punkt 1 noch nicht in dem gleichen Maße bearbeitet wurde.

Die Aufgabe bestand nun darin, die Wirkung der für die Reduktion wichtigen Faktoren auf die Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung zu prüfen, und zu versuchen einen Weg zu finden, die Reaktion stöchiometrisch zu leiten.

Die Untersuchungen, die in diesen Richtungen angestellt wurden, ergaben folgendes: die chemischen Vorgänge bei der Selbstreduktion sind die gleichen, wie sie in erhöhtem Maße bei Gegenwart von Zucker, also bei der Zuckerbestimmung auftreten. Verlängerung der Kochzeit, Steigerung der Kupferkonzentration und der Alkalität erhöhen die Reduktion, während der Gehalt an Seignettesalz ohne wesentlichen Einfluß auf die Reduktion ist.

Zur Bestimmung des Traubenzuckers sind in der Literatur verschiedene Methoden angegeben, die nach stöchiometrischen Gesetzen verlaufen. Erwähnt seien neben der bekannten Al-dosentration nach Willstätter und Schudel²⁾ die Arbeiten von Knecht und Hibbert³⁾, die die Reduktionswirkungen der Glucose auf verschiedene Farbstoffe sowie auf Ferricyan-

¹⁾ Biochem. Zs. 180, 83—94 (1927); Nef, Ann. Chem. 357, 214 (1907); 367, 1 (1909); 403, 204 (1914); Biochem. Zs. 190, 433—443 (1927); Zs. f. analyt. Chem. 35, 344 (1896); Journ. Amer. Chem. Soc. 43, II, 1503—1526 (1910); Ann. Chem. 403, 204 (1914); 335, 323 (1904); 357, 214 (1907); Bull. Soc. Chim. Biol. 7, 331—335 (1910); Fischler, Täufel u. Souci, Zs. f. angew. Chem. 41, 950 (1928); Fischler, Zs. f. angew. Chem. 42, 828 (1929).

²⁾ Zs. f. angew. Chem. 36, 502 (1923).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 127, 2854—2860 (1925).

kali feststellten und die Oxydation der Glucose mit Chloramin nach Bleyer und Braun.¹⁾

Bei unserer Untersuchung über die Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung zeigte sich, daß eine stöchiometrische Reduktion der Fehlingschen Lösung nicht möglich ist, ohne den Reaktionsverlauf durch Zusätze zu ändern, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die Reduktionswirkung (d. h. die Oxydation des Zuckers) gesteigert, und das Reduktionsprodukt Cu_2O vermieden wird.

Unsere Untersuchungen führten zu folgendem Resultat: Eine mit Kaliumferrocyanid versetzte Fehlingsche Lösung übt eine gesteigerte Oxydationswirkung auf Zuckerlösungen aus und zwar verläuft die Reaktion stöchiometrisch, unabhängig sowohl von der Kochzeit als auch von der Konzentration an Kupfersulfat, Alkali und Kaliumferrocyanid in der Lösung, wenn man durch Einleiten eines indifferenten Gasstromes für absolute Fernhaltung des Sauerstoffs sorgt. Die Änderungen der Gesamtreduktion, die sich bei Variation der Versuchsbedingungen ergeben, gehen lediglich auf Kosten der Selbstreduktion.

Auf Grund dieser Feststellung wurde eine brauchbare stöchiometrische Arbeitsmethode ausgearbeitet, die im praktischen Teil angegeben ist.

Praktischer Teil

Die Bestimmung der Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung wird in der Weise vorgenommen, daß man die Lösungen wie bei der Zuckerbestimmung mischt, nur anstatt der Zuckerlösung eine gleich große Menge destillierten Wassers der kochenden Lösung zufügt. Da die Cuprooxymengen gering sind und sich schlecht filtrieren lassen, wurden alle Bestimmungen dieses Stoffes jodometrisch ausgeführt, und zwar benutzten wir das Prinzip der direkten jodometrischen Kupferoxydulbestimmung nach von Fellenberg mit der Abänderung, daß die Ausführung mit den Lösungen und nach Vorschrift Allihns geschah.

¹⁾ Biochem. Zs. 180, 109 (1927).

Die Titration des Kupferchlorürs hat dabei sofort zu geschehen, da es sich an der Luft sehr rasch oxydiert und somit unbrauchbare Werte ergeben würde.

Im folgenden wurde die Abhängigkeit der Selbstreduktion von nachstehenden Faktoren erkannt:

1. Kochzeit,
2. Sauerstoff der Luft,
3. Konzentration der Lösungen.

Kochzeit: Den Einfluß, den die Zeit des Erhitzens der Lösung bis zum Sieden ausübt, zeigt nachfolgende Tabelle 1. Die Fehlingsche Lösung wurde im gleichen Gefäß bei verschiedener Flammhöhe angeheizt, bis ein in die Lösung tauchendes Thermometer genau 100° zeigte, die gebrauchte Zeit gestoppt und die Flamme entfernt, so daß ein Sieden der Flüssigkeit vermieden wurde.

Tabelle 1

Nr.	Erhitzungszeit Minuten	Verbrauch cem n/20-Jodlösung	Entspricht Glucose mg
1	0	0	0
2	5	1,3	2,3
3	10' 20"	1,8	3,2
4	19' 2 "	2,7	4,9
5	31' 30"	3,9	7,0

Den Einfluß der Kochzeit zeigt Tabelle 2. Die Lösung wurde stets in 2 Minuten zum Sieden gebracht.

Tabelle 2

Nr.	Kochzeit Minuten	Verbrauch cem n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	1	1,3	2,3
2	2	1,3	2,3
3	3	1,35	2,4
4	4	1,4	2,5
5	5	1,5	2,7
6	6	1,6	2,9
7	8	1,75	3,1
8	10	1,9	3,4

Mit längerer Kochzeit nimmt die Selbstreduktion zu.

Einfluß des Luftsauerstoffes

Stehenlassen ohne Erhitzen

a) Im Erlenmeyerkolben

Tabelle 3

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch cem n/20-Jodlösung	Entspricht Glucose mg
1	5	0,5	0,9
2	17 $\frac{1}{2}$	1,4	2,5
3	20	1,6	2,9
4	25	1,75	3,6

b) Im Tiegel

Tabelle 4

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch cem n/20-Jodlösung	Entspricht Glucose mg
1	0	0	0
2	2 $\frac{1}{2}$	0,2	0,4
3	5	0,7	1,3
4	17 $\frac{1}{2}$	2,8	5,0
5	20	3,0	5,4
6	25	3,9	12,4

Bei größerem Luftzutritt ist die Oxydation wesentlich stärker. Man sollte erwarten, daß der Luftzutritt eine Rückoxydation und damit Verminderung des Reduktionsproduktes herbeiführen würde. Verständlich wird aber dieses Verhalten, wenn man die Ansicht Schaers¹⁾ zu Recht annimmt, daß die Selbstreduktion auf der Oxydation der Weinsäure durch absorbierten Sauerstoff beruht und daß erst die Oxydationsprodukte reduzierend wirken. Den Einfluß des Sauerstoffes zeigt nachfolgende Gegenüberstellung der Reduktion im Luftstrom und im Wasserstoffstrom (Tabellen 5 und 6).

Die Selbstreduktion im Wasserstoffstrom ist wesentlich geringer, als die im Luftstrom, sie ist aber ebenso abhängig von der Zeit der Einwirkung. Beim Kochen der Fehlingschen Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff im Erlenmeyerkolben bleibt die Selbstreduktion ebenso groß wie diejenige, die beim Kochen im Erlenmeyerkolben erhalten wurde, dagegen wird sie wesentlich geringer beim Kochen unter Durchleiten von Luft,

¹⁾ Chem. Ztg. 27, 912 (1904).

da der Sauerstoff in der Hitze das entstehende Cuprooxyd leicht wieder oxydiert, während der Luftzutritt im Erlenmeyerkolben mit engem Hals durch den Dampf der siedenden Lösung gehindert wird.

Tabelle 5. Selbstreduktion im Luftstrom

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch cem n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	1	2,1	8,8
2	2	4,5	8,8
3	2 1/2	5,7	10,8
4	3	7,0	12,0
5	4	9,35	16,8
6	5	11,5	21,7

Tabelle 6. Im Wasserstoffstrom

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch cem n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
7	1	0,8	0,54
8	2 1/2	0,7	1,26
9	5	1,4	2,5
10	17 1/2	1,7	3,0
11	20	1,8	3,2
12	67	2,7	4,8

Einfluß der Konzentration

Bei gleichbleibender Konzentration der Lösung (Kochen am Rückflußkühler) steigt die Menge des Cuprooxyds mit der Kochzeit. Mit steigender Konzentration der Lösung nimmt, bei gleicher Kochzeit, die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls ab. Die Konzentrationserhöhung wurde durch Fortlassen des Wassers zur Fehlingschen Lösung erreicht.

Tabelle 7. Kochzeit: 2 Minuten

Nr.	Verminderung an H ₂ O cem	Verbrauch cem n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	10	1,8	2,3
2	20	1,2	2,2
3	30	1,1	2,0
4	40	1,0	1,8
5	50	0,9	1,6
6	60	0,8	1,4

Um den Einfluß der einzelnen Komponenten festzustellen, wurden nacheinander die Konzentration an Kupfersulfat, an Alkali sowie an Seignettesalz erhöht und zwar dadurch, daß das Wasser durch die betreffende Lösung ersetzt wurde. Die Kochzeit war konstant 2 Minuten.

Tabelle 8. Erhöhung der Kupfersulfatkonzentration

Nr.	Mehr an CuSO_4 ccm	Verbrauch ccm $n/20$ -Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	10	1,2	2,2
2	20	1,6	2,9
3	30	1,9	3,4
4	40	2,2	4,0
5	50	2,4	4,3
6	60	2,6	4,4

Tabelle 9. Erhöhung der Alkalikonzentration

Nr.	Mehr an Alkali ccm	Verbrauch ccm $n/20$ -Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	10	1,1	2,0
2	20	1,5	2,7
3	30	1,75	3,1
4	40	1,9	3,4
5	50	2,0	3,6
6	60	2,1	3,8

Die Bestimmung der Glucose
nach stöchiometrischen Gesetzen mit Hilfe
einer modifizierten Kupferreduktionsmethode

Man erhitzt in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 ccm im sauerstofffreien Stickstoffstrom ein Gemisch aus je 30 ccm Fehlingscher Lösung I und II, Wasser und $\frac{1}{4}$ molarer Kaliumferrocyanidlösung zum Sieden, fügt zu der kochenden Flüssigkeit 25 ccm Zuckerlösung hinzu, die nicht mehr als 0,5% Glucose enthalten soll, läßt wieder aufkochen, hält 2 Minuten im Sieden und titriert die blaue Lösung auf farblos mit eingestellter $n/10$ -Hydroxylaminsulfatlösung, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen. Der Verbrauch an Hydroxylamin ist von dem Verbrauch eines unter den gleichen Bedingungen vorgenommenen Blindversuchs abzuziehen. Man erhält so die

Anzahl Kubikzentimeter $n/10$ -Hydroxylaminsulfat, die der Reduktionswirkung der Glucose entsprechen.

Da der Übergang von blau in farblos sehr allmählich vor sich geht, haben wir versucht, den Umschlag durch einen Indikator deutlicher zu gestalten. Es bewährte sich nach vielen Versuchen das Tüpfeln gegen eine stark alkalische Lösung von Nessler's Reagens. Man betupft mit einem Glasstab eine weiße Porzellanplatte mit dem Reagens und tüpelt von dem Augenblick an, da die blaue Farbe zu verschwinden droht, gegen die Tropfen auf der Platte. Eine Schwarzfärbung, die auf einen Überschuß an Hydroxylamin hindeutet, zeigt das Ende der Titration an. Die Trübung hat sofort zu erfolgen, Nachdunkelungen der Tüpfel sind nicht zu beachten.

Tabelle 10

Nr.	Zucker- menge mg	ccm $1/40$ -molare Lösung	Verbrauch $n/10$ -Hydroxyl- aminlösung ccm	Null- versuch	Der Zucker- redukt. entspr. ccm $n/10$ - Hydroxylamin
1	4,5	1	42,9	44,1	1,2
2	9	2	42,1	44,15	2,05
3	18	4	40,1	44,1	4,0
4	30	6,67	37,4	44,05	6,65
5	36	8	36,0	44,05	8,05
6	50	11,11	33,1	44,1	11,1
7	72	16	28,1	44,1	16,0
8	80	17,78	26,3	44,1	17,8
9	108	24	20,15	44,1	23,95
10	126	28	16,25	44,15	27,9
11	150	33,33	11,2	44,1	32,0
12	200	44,44	1,3	44,1	41,7

In vorstehender Tabelle 10 wurden die Zuckerzusätze so gewählt, daß sie einer bestimmten Molarität entsprechen. Es zeigt sich, daß die Reduktion des Kupfersalzes weit stärker erfolgt, als es sich aus den Tabellen Allihns ergibt, und zwar reduzieren 25 ccm $1/40$ -molarer Zuckerlösung soviel Kupferoxyd wie 25 ccm $1/10$ -molarer Hydroxylaminlösung entsprechen. 1 Mol. Glucose nimmt also bei der Oxydation 4 Atome Sauerstoff auf gegenüber $2-2\frac{1}{4}$ Atomen in der ursprünglichen Fehlingschen Lösung. Dieses Verhältnis ist konstant bei Zuckermengen von 18 mg bis 108 g; d. h. die Reaktion verläuft stöchiometrisch, sofern die zur Bestimmung verwendeten

25 ccm Lösung nicht mehr als 0,5 % und nicht weniger als 0,1 % Zucker enthalten. Die Abweichungen der übrigen Werte sind vielleicht auf Änderungen der Autoreduktion zurückzuführen, die sich der Beobachtung entziehen.

Einfluß der Kochdauer auf den Verlauf der Reduktion

Um den Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Kochzeiten festzustellen, wurde die gleiche Zuckermenge (25 ccm Mol/40) zur Bestimmung verwendet und einmal sofort nach Zugabe zum kochenden Reagenz, dann aber nach verschiedenen langer Kochzeit titriert. Die in Tabelle 11 angegebenen Zeiten beziehen sich auf den Zeitraum vom Augenblick der Zuckergabe bis zum Unterbrechen des Siedens. Ebenso wurden auch die entsprechenden Werte für die Selbstreduktion (Nullwerte) festgestellt, wobei anstatt der Zuckerlösung das gleiche Volumen destilliertes Wasser verwendet, sonst aber die gleichen Bedingungen eingehalten wurden.

Tabelle 11. Änderung der Kochzeit

Nr.	Kochzeit Minuten	Verbrauch ccm n/10- Hydroxyl- amin	Gesamt- reduktion	Nullwert	Der Zucker- reduktion entsprechen ccm
1	0	24,2	20,1	44,3	20,1
2	1/2	21,9	22,4	44,2	22,3
3	1	19,3	25,0	44,2	24,9
4	1 1/2	19,15	25,15	44,15	25,0
5	2	19,1	25,2	44,1	25,0
6	4	17,5	26,8	42,5	25,0
7	6	14,05	30,25	39,1	25,05
8	8	11,7	32,6	36,7	25,0
9	10	9,5	34,8	34,6	25,1

Spalte 4 zeigt den Gesamtreduktionswert, d. h. die Anzahl Kubikzentimeter, die erhalten werden, wenn man die zur Rücktitration des unverbrauchten Kupferoxyds verbrauchten Kubikzentimeter Hydroxylaminsulfatlösung von dem Wert subtrahiert, den die Titration einer Lösung ergibt, die bis zum Siedepunkt erhitzt und mit 25 ccm destilliertem Wasser versetzt wurde. Die Tabelle zeigt, daß die Reduktion bei längerem Erhitzen ständig zunimmt, steigend bis zu 173 % des ursprüng-

lichen Wertes. Bestimmt man aber die Autoreduktion bei verschieden langer Kochzeit, so zeigt sich, daß diese ebenfalls zunimmt. Spalte 2 zeigt den Restkupfergehalt, während Spalte 5 die wahre Zuckerreduktion angibt, die sich aus der Differenz zwischen Nullwert und Restkupfergehalt ergibt. Es zeigt sich, daß die Reduktion bei einer Kochzeit von 0—1 Minute noch nicht vollständig ist. Sie nimmt von 2 Minuten ab einen konstanten Wert an, dem Reduktionsverhältnis Glucose:Kupfer = 1 : 8 entsprechend.

Die Vermehrung des Reduktionsproduktes bei längerer Kochzeit wird nur durch die Autoreduktion dieser Lösung hervorgerufen.

Änderung der Alkalikonzentration. Die Zuckerbestimmung wurde so geleitet, daß verschiedene Mengen der alkalischen Seignettesalzlösungen genommen wurden, ohne jedoch die Flüssigkeitsmenge von 120 ccm zu verändern, was durch entsprechend hinzugefügte Wassermengen geschah. Die Kochzeit wurde in den folgenden Versuchen stets zu 2 Minuten gewählt. Zu jedem Versuch wurde ein Nullwert bestimmt.

Die Reduktion nimmt mit steigender Alkalikonzentration um ein Geringes zu, und zwar ausschließlich bedingt durch die Autoreduktion.

Änderung der Konzentration an Ferrocyanalkali und Kupfersalz in der Lösung. Wie Versuche zeigten, änderte sich bei verschiedener Konzentration an Ferrocyanalkali weder Gesamtreduktion noch Selbstreduktion, vorausgesetzt, daß die vorhandene Menge zur Niederschlagsbildung bei der Titration ausreicht. Steigender Kupfergehalt der Lösung bewirkt eine Erhöhung der Selbstreduktion, während die Reduktionskraft des Zuckers unabhängig vom Kupfergehalt der Lösung ist.

Da die Untersuchungen den großen Einfluß der Selbstreduktion aufdeckten, bestimmten wir die Reduktion einer Lösung, die anstatt des Kupferhydroxyd in Lösung haltenden Seignettesalzes eine andere Substanz in äquimolekularem Verhältnis enthielt. Zu diesem Zwecke verwandten wir Glycerin und stellten das Reagens wie folgt dar: 30 ccm Fehlingscher Kupferlösung werden mit einer alkalischen Glycerinlösung, die

im Liter 112,9 g Glycerin und 125 g KOH enthält, versetzt. Darauf fügt man 30 ccm einer viertelmolaren Kaliumferrocyanidlösung hinzu und ergänzt mit ausgekochtem Wasser auf 120 ccm. Die Zuckerbestimmung erfolgt in vorstehend beschriebener Weise im Stickstoffstrom.

Tabelle 12

Nr.	Zucker angewandt mg	Entspricht cem Mol/40 Glucose	Nullwert	Zuckerreduktion entsprechen cem n/10-Hydroxylaminlösung
1	18	4	35	4,0
2	36	8	36,5	8,0
3	72	16	36,0	16,05
4	81	18	36,0	18,0
5	90	20	36,0	20,0
6	108	24	36,0	23,95
7	147,5	35	36,0	Titration liefert keine einheitlichen Werte

Tabelle 12 zeigt, daß der Wert für die Selbstreduktion sehr gestiegen ist, dagegen entspricht der Reduktionswert der Glucose auch in dieser Lösung 4 Atomen Sauerstoff, sofern der Zuckergehalt der zugesetzten 25 ccm Lösung nicht über 0,5% beträgt.

Zuckerbestimmung ohne Anwendung von Stickstoff. Versuche, die Bestimmungen bei Luftzutritt auszuführen, zeigten große Unterschiede in den Selbstreduktionen und es gelang nicht, übereinstimmende Werte zu bekommen. Da sich aber andererseits die Menge des durch den Traubenzucker reduzierten Kupferoxyds und damit die der Reduktion entsprechende Anzahl Kubikzentimeter n/10-Hydroxylaminlösung nur aus der Differenz Gesamtreduktion minus Autoreduktion ergibt, läßt sich auf diese Weise keine Zuckerbestimmung ausführen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn,
anorgan. Abteilung

Dioxan und organische Jodide

III. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans¹⁾

Von Heinrich Rheinboldt und Alfred Luyken

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. März 1932)

In der letzten Mitteilung aus dieser Versuchsreihe wurde über eine Additionsverbindung von Jod an Dioxan berichtet. Es interessierte uns daher das Verhalten von organischen Jodiden gegenüber Dioxan, um so mehr als kristallisierte Molekülverbindungen organischer Jodverbindungen mit Äthern kaum bekannt sind.

Es konnten folgende Molekülverbindungen in wohlkristallisierter Form erhalten werden: 1-Trijodmethan-1-Dioxan, 1-Tetraiodäthylen-1-Dioxan, 1-Dijodacetylen-1-Dioxan, 1-Tetraiodpyrrol-1-Dioxan. Von diesen Verbindungen spalten die des Jodoforms und Dijodoforms leicht Dioxan ab, am leichtesten die Jodoformverbindung, die unter vergleichbaren Bedingungen in etwa $\frac{1}{6}$ der Zerfallsdauer der Dijodoformverbindung das addierte Dioxan verliert (vgl. die Figg. 1 und 2). Die beiden anderen Molekülverbindungen sind beständig.

Mit 1,2-Dijodäthylen und 1,2-Dijodäthan (Äthylenjodid) konnten dagegen keine kristallisierten Additionsverbindungen erhalten werden; auch die Auftau-Schmelzdiagramme der beiden Stoffe mit Dioxan zeigen keine Verbindungsbildung an (vgl. Figg. 3 und 4).

¹⁾ I. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 129, 268 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 448; II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 129, 273 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 448.

Beschreibung der Versuche

Das Handelsdioxan der I. G. Farbenindustrie A.-G. wurde gereinigt nach dem von Eigenberger¹⁾ angegebenen Verfahren. Die Jodbestimmungen wurden nach der Methode von Baubigny²⁾ ausgeführt.

1. Jodoform und Dioxan

Aus einer kaltgesättigten Lösung von Jodoform in Dioxan kristallisieren beim allmählichen Eindunsten bei 15° lange, farblose, kräftige Nadeln aus, die an der Luft rasch unter Abgabe von Dioxan in pulveriges, gelbliches Jodoform zerfallen.

Die nadelförmigen Krystalle wurden aus der Mutterlauge herausgenommen, kurz auf einer Tonplatte abgepreßt und die Analysenproben in einem verschlossenen Wägegglas bei Gegenwart von etwas Dioxan abgewogen.

0,2179, 0,0767 g Subst.: 0,3100, 0,1123 g AgJ.

$\text{CHJ}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (481,86) Ber. J 79,03 Gef. J 79,28, 79,14

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate getrennter Darstellung.

0,3314 g Subst. erlitten beim Liegen an der Luft (20°) einen Gewichtsverlust von 0,0611 g, entsprechend 18,44%; berechnet für $\text{CHJ}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \rightarrow \text{CHJ}_3$ ein Gewichtsverlust von 0,0606 g, entsprechend 18,29%. Die zeitliche Abspaltung von Dioxan aus der Additionsverbindung ist in Fig. 1 dargestellt.

Engt man eine konz. Lösung von Jodoform in Dioxan unter Erwärmen ein, so erhält man nicht die Molekülverbindung; aus der Lösung kristallisieren gelbe Octaeder aus, die aus reinem Jodoform bestehen:

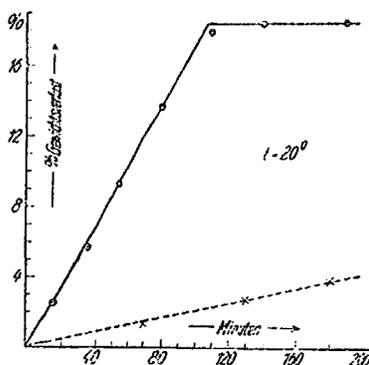


Fig. 1. ○ Jodoformverbindung
× Dijodoformverbindung

¹⁾ E. Eigenberger, dies. Journ. [2] 130, 78 (1931).

²⁾ H. Baubigny u. G. Chavaune, Compt. rend. 136, 1197 (1903).

0,1490 g Subst.: 0,2686 g AgJ.

CHJ₂ (393,80) Ber. J 96,70 Gef. J 96,73

2. Dijodoform und Dioxan

Aus einer heiß gesättigten Lösung von Dijodoform in Dioxan scheiden sich beim Abkühlen farblose, flache rhomboidische Krystalle aus, die in kaltem Dioxan schwer löslich sind. An der Luft verwittern die Krystalle allmählich unter Verlust von Dioxan.

0,1193, 0,0762 g Subst.: 0,1810, 0,1154 g AgJ.

C₂J₄.C₆H₈O₂ (619,79) Ber. J 81,92 Gef. J 82,01, 81,87

Die Analysen beziehen sich auf zwei verschiedene Präparate.

0,4961 g Subst. zeigten beim Liegen an der Luft (21 bis 21,5°) einen Gewichtsverlust von 0,0702 g, entsprechend 14,15%. Bei einem anderen Versuch ergaben 0,4714 g Subst. (19°) eine Gewichtsabnahme von 0,0676 g, entsprechend 14,30%. Berechnet für den Dioxangehalt der Verbindung 14,21%.

Den zeitlichen Verlauf der Dioxanabspaltung zeigt Fig. 2; es ist aus ihr ersichtlich, daß die Molekülverbindung von Dioxan mit Dijodoform erheblich beständiger ist als die mit Jodoform. Zum Vergleich wurden die Anfangsdaten dieser Versuchsreihe in Fig. 1 übertragen.

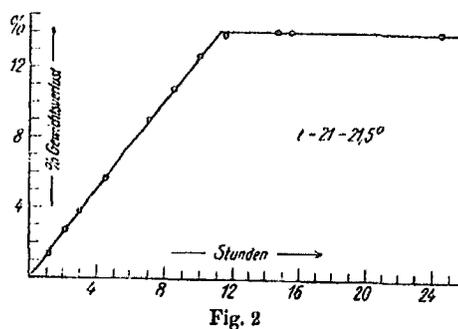


Fig. 2

3. Dijodacetylen und Dioxan

3 g Dijodacetylen¹⁾ wurden unter vorsichtigem Erwärmen in 12 g Dioxan gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden

¹⁾ Dargestellt nach H. Biltz u. E. Küppers, Ber. 37, 4415 (1904). Schmp. 78°.

sich dicke, balkenförmige Krystalle aus, die mit etwas Dioxan ausgewaschen, zur Analyse auf Ton scharf abgepreßt und im Exsiccator getrocknet wurden.

0,2656 g Subst.: 0,8414 g AgJ.

$C_4J_2 \cdot C_4H_8O_2$ (365,92) Ber. J 69,88 Gef. J 69,48

Die Krystalle sind an der Luft beständig und zeigen auch nach tagelangem Liegen keine Anzeichen von Verwitterung. Sie tauen bei 110° auf und beginnen sich bei $113-114^\circ$ zu zersetzen unter Ausbildung brauner Flecken.

4. 1,2-Dijodäthan und Dioxan

Aus Lösungen von Dijodäthan in Dioxan krystallisiert das reine Jodid aus. Das Auftau-Schmelzdiagramm weist nur

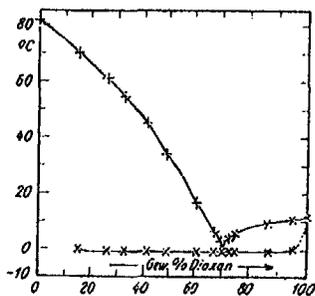


Fig. 3

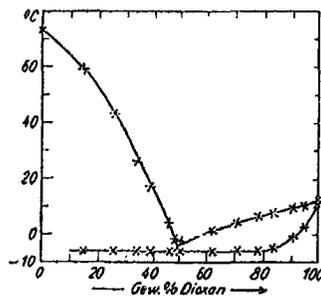


Fig. 4

einen einzigen eutektischen Punkt auf bei -1° und etwa 71 Gew.-Proz. Dioxan; vgl. Fig. 3.

5. 1,2-Dijodäthylen¹⁾ und Dioxan

Das Auftau-Schmelzdiagramm des binären Systems erweist, daß keine feste Verbindung auftritt. Die Schmelzkurve besteht aus zwei Ästen, die sich in dem eutektischen Punkt bei -6° und etwa 50 Gew.-Proz. Dioxan schneiden. Bei den dioxanreichsten Gemischen tritt Mischkrystallbildung auf.

¹⁾ Dargestellt nach H. Biltz, Ber. 30, 1207 (1897).

6. Jodol und Dioxan

Jodol löst sich leicht in kaltem Dioxan. Beim Eindunsten der Lösungen scheiden sich rhomboedrische Krystalle aus. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton scharf abgepreßt und im Exsiccator getrocknet.

0,3700 g Subst.: 0,5288 g AgJ.

$C_4H_4N_2 \cdot C_4H_6O_2$ (658,80) Ber. J 77,07 Gef. J 77,26

Die Additionsverbindung ist grünlich-gelb gefärbt und beim Liegen an der Luft beständig; sie schmilzt bei 155 bis 158° nach vorausgehender Verfärbung bei etwa 150°.

Mittteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

**Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid
auf Di- und Trichloräthylen**

Von Ernst Müller und Curt Hönn

(Eingegangen am 16. März 1932)

Bei Versuchen, die Gattermann-Kochsche Synthese auf Acetylen zu übertragen¹⁾, beobachteten wir, daß das Aluminiumchlorid und auch der Chlorwasserstoff auf das als Lösungsmittel dienende Di- bzw. Trichloräthylen einwirkten. Zur näheren Kenntnis dieser Einwirkung stellten wir die nachstehend beschriebenen Versuche an.

Leitet man bei 50° in Trichloräthylen, das mit Aluminiumchlorid versetzt ist, Chlorwasserstoffgas ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit weiter, und nach 16stündiger Einwirkungsdauer entstehen außer den von F. Kaufler beschriebenen Pentachlorbutadienen²⁾ zwei Tetrachloräthane sowie Hexachlorbenzol. Aus dem Reaktionsgemisch, einer dicken öligen Flüssigkeit, ließ sich mit Wasserdampf eine in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit übertreiben, die als ein Gemisch von 1,1,1,2-Tetrachloräthan und 1,1,2,2-Tetrachloräthan erkannt wurde. Die beiden Verbindungen wurden durch Destillation getrennt. Sie hatten sich im Verhältnis 5:1 gebildet.

1. 0,2881 g Subst. (Sdp. 185°): 0,9665 g AgCl.
C₂H₂Cl₄ Ber. Cl 84,52 Gef. Cl 84,46
2. 0,3487 g Subst. (Sdp. 146°): 1,1875 g AgCl.
C₂H₂Cl₄ Ber. Cl 84,52 Gef. Cl 84,31

¹⁾ Curt Hönn, Inaug.-Diss. „Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Acetylen unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren“, Heidelberg 1928.

²⁾ Ann. Chem. 433, 48 (1923).

Journal f. prakt. Chemie (2) Bd. 133.

Die Bildung des außerdem bei diesem Versuch erhaltenen Hexachlorbenzols ist auf die Abspaltung von 3 Mol. Chlorwasserstoff aus 3 Mol. Trichloräthylen und Zusammenlagerung der Reste zurückzuführen. Aus 200 g Trichloräthylen wurden 5 g dieser Verbindung erhalten. Daß sich das Hexachlorbenzol in der angeführten Weise bildet, bestätigte das Ergebnis eines Versuches, bei dem durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Trichloräthylen im geschlossenen Rohr ebenfalls Hexachlorbenzol gefunden wurde.

0,0556 g Subst.: 0,1669 g AgCl.

C_6Cl_6 Ber. Cl 74,73 Gef. Cl 74,26

Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in 200 g Dichloräthylen bei Gegenwart von 10 g Aluminiumchlorid wurden 72 g eines Öles gewonnen, aus dem mit Wasserdampf 1,1,2-Trichloräthan vom Sdp. 114° übergetrieben werden konnte.

0,2432 g Subst.: 0,7346 g AgCl.

$C_2H_3Cl_3$ Ber. Cl 79,75 Gef. Cl 79,81

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde bei 13 mm destilliert. Die Hauptmenge ging bei 105—107° über. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu weißen Blättchen vom Schmp. 49°. Bei Atmosphärendruck lag der Siedepunkt bei 280°. Die Analyse ergab, daß sich ein seither noch nicht beschriebenes Pentachlorbutan gebildet hatte. Bei dem angeführten Versuch wurden 20 g dieser Verbindung gewonnen.

0,2082, 0,2333 g Subst.: 0,1564, 0,1786 g CO_2 , 0,0404, 0,0547 g H_2O .

— 0,3514 g Subst.: 1,0908 g AgCl.

$C_4H_5Cl_5$	Ber. C 20,82	H 2,17	Cl 76,95
	Gef. „ 20,49, 20,88	„ 2,17, 2,82	„ 76,80

0,0191 g Subst. mit 0,1805 g Campher. $D \approx 18^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 230 Gef. Mol.-Gew. 235.

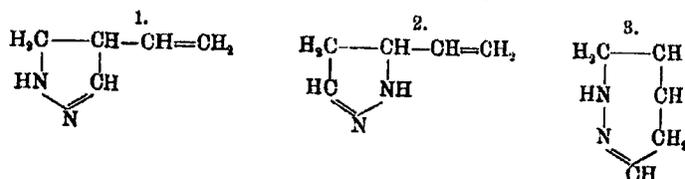
Mittteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Butadien

Von Ernst Müller und Otto Roser

(Eingegangen am 16. März 1932)

Läßt man Butadien (1,3) und Diazomethan in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so ist nach 2 Tagen der Äther entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, die sich bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren läßt. Die so gewonnene Verbindung löst sich in Wasser und organischen Lösungsmitteln gut auf, die wäßrige Lösung reagiert neutral. Beim Stehen färbt sich die Flüssigkeit in wenigen Tagen rot, um schließlich in eine rotbraune Gallerte überzugehen. Oxydationsmittel wirken heftig darauf ein, Kaliumpermanganatlösung wird augenblicklich entfärbt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$. Ein Molekül Butadien hat also ein Molekül Diazomethan aufgenommen. Für die so entstandene Verbindung sind drei verschiedene Aufbaumöglichkeiten denkbar:



Die wäßrige Lösung der Verbindung färbt einen Holzspan kräftig braungelb, ein Verhalten, das den Pyrazolinen eigentümlich ist. Das gewonnene Öl kann also nicht durch Anlagerung von Diazomethan an Butadien in 1,4-Stellung entstanden sein (Formel 3), sondern Diazomethan hat sich unter Bildung von Vinylpyrazolin an Butadien in 1,2-Stellung an-

gelagert. Die Formelbilder 2 und 3 entsprechen beide dieser Annahme, doch kann man zwischen ihnen auf Grund folgender Reaktion entscheiden.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Vinylpyrazolins in Chloroform wird es zu Pyrazol oxydiert und zugleich Chlor aufgenommen. Der dabei auftretende Chlorwasserstoff wird zum Teil von dem Pyrazol zur Bildung von Pyrazolchlorhydrat verbraucht. Einige Stunden nach der Einwirkung des Chlors krystallisiert das sehr stark wasseranziehende salzsaure Pyrazol aus.

Bei Verbindungen, die den Formeln 1 und 2 entsprechend aufgebaut sind, ist es ohne weiteres klar, daß eine Oxydation zu einem Pyrazolabkömmling eintreten kann, beidemal ist eine Vinylgruppe als Seitenkette vorhanden, die noch zwei Chloratome aufzunehmen vermag. Die Elementaranalyse ergab nun als Zusammensetzung der Verbindung die Formel $C_6H_7N_2Cl_4$. Die Stellung des vierten Chloratoms ergibt sich, wenn man den Reaktionsverlauf sorgfältig beobachtet. Anfänglich wird ein mäßiger Chlorstrom vollständig aufgenommen, wobei nur Chlorwasserstoff entsteht. Nach vorübergehender Rotfärbung wird das Chlor ganz plötzlich nicht mehr aufgenommen, sondern entweicht, wodurch sich der Endpunkt der Einwirkung ganz genau feststellen läßt. Wäre ein Ersatz von Wasserstoff in der Seitenkette erfolgt, so hätte man den Eintritt von zwei Chloratomen an Stelle der beiden darin enthaltenen Wasserstoffatome erwarten müssen. Da aber nur ein Chloratom ersetzend eingetreten war, und außerdem das Chlor in der Kälte und im Dunkeln eingeleitet wurde, war es also in den Kern eingetreten.

Knorr¹⁾ hat gezeigt, daß Pyrazole gern Monohalogenverbindungen geben, und zwar ausschließlich solche, bei denen das Halogen in 4-Stellung sich befindet, d. h. also, dasjenige Kohlenstoffatom tauscht seinen Wasserstoff gegen Halogen aus, das seinerseits von zwei Kohlenstoffatomen umgeben ist. Von den beiden Pyrazolen, die aus den beiden möglichen Vinylpyrazolinen entstehen können, enthält nur eines in der 4-Stellung ein im Sinne Knorrs ersetzbares Wasserstoffatom, näm-

¹⁾ Ber. 29, 715 (1895).

gültig sicher, daß aus Diazomethan und Butadien 5-Vinylpyrazolin entstanden war.

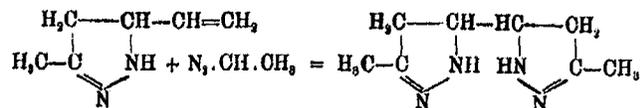
5,5'-Bipyrazolin bildet gut krystallisierende Salze. So fällt z. B. beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Bipyrazolins ein Bichlorhydrat aus, das Bipyrazolin verhält sich demnach als zweisäurige Base. Beide Chloratome können mit Silbernitrat aus der wäßrigen Lösung ausgefällt werden. Gegen Pikrinsäure verhält sich das Bipyrazolin entsprechend, und auch Platinchlorwasserstoffsäure bildet ein Chlorplatinat.

Die Oxydation mit Chlor führt auch beim Bipyrazolin bis zum Bichlorhydrat eines Bipyrazols. Dessen wäßrige Lösung zeigt nicht mehr das Verhalten der Pyrazoline und entfärbt auch Permanganatlösung nicht.

In entsprechender Weise wie Diazomethan ließen wir auch Diazoäthan auf Butadien einwirken. Aus der nach eintägigem Stehen entfärbten ätherischen Lösung gewannen wir ein Öl, das in Farbe, Geruch und sonstigen Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit dem Vinylpyrazolin zeigte. Die neue Verbindung war also wohl 3-Methyl-5-vinyl-pyrazolin, welche Annahme durch die Analyse bestätigt wurde. Als Zusammensetzung wurde die Formel $C_6H_{10}N_2$ gefunden. Mit Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure erhielten wir ebenfalls gut krystallisierende Salze.

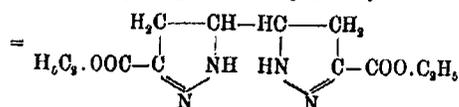
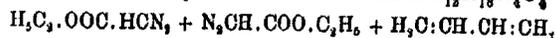
Die Oxydation mit Chlor führte nicht zu einem einheitlichen, krystallisierenden Stoff.

Läßt man auf das 3-Methyl-5-vinyl-pyrazolin Diazoäthan einwirken, so lagert sich dieses an die Doppelbindung der Vinylgruppe an. Die Reaktion verläuft genau wie die Bildung von Bipyrazolin aus Vinylpyrazolin und Diazomethan, nur daß die hier entstehende Dimethylverbindung in Äther viel leichter löslich ist. Man erhält die feste Verbindung erst nach dem Abdunsten des Äthers. Das so gewonnene 3,3'-Dimethyl-5,5'-Bipyrazolin ist eine weiße Krystallmasse, die sich leicht zersetzt. Bereits nach 2 Tagen sind die Krystalle auch bei Ausschluß des Lichtes braun und schmierig geworden. Das Chlorhydrat ist jedoch haltbar. Auch Dimethylbipyrazolin färbt einen Holzspan tief gelbbraun. Die Analyse ergibt die Formel $C_8H_{12}N_4$:



Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung fällt das dunkelgelbe Chlorhydrat aus. Das Dimethylbipyrazolin verhält sich wie das Bipyrazolin als zweisäurige Base.

Diazoessigester verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Butadien. Erhitzt man jedoch 1 Mol. Butadien mit 2 Mol. Diazoessigester 3—4 Tage auf 100°, so bilden sich Krystalle, deren Analyse die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ ergibt.



Das Butadien hatte also mit 2 Mol. Diazoessigester entsprechend reagiert wie mit Diazomethan unter Bildung des 5,5'-Bipyrazolin-3,3'-dicarbonsäurediäthylesters. Vor allem zeichnet sich dieser Ester durch größere Beständigkeit gegenüber den bisher beschriebenen Bipyrazolinen aus. Auch verhält er sich anders gegen Lösungsmittel; er löst sich nur in Säuren und etwas in Alkohol auf. Die Lösung in Säuren zeigt deutlich die Pyrazolinreaktion.

Bei dem Versuch, die freie Carbonsäure zu erhalten, entstand nur ein nicht krystallisierendes Öl, das sich beim Erhitzen im Vakuum auf 150° zersetzte. Dabei sublimierte ein gelbweißes Pulver, das durch Bestimmung des Schmelzpunkts und Mischschmelzpunkts als 5,5'-Bipyrazolin erkannt wurde. Damit ist auch die oben angeführte Formel für den Ester bewiesen, da er durch Kohlendioxidverlust beim Erhitzen in dieses übergegangen war. Der Ester bildet ein Chlorhydrat, das nach dem Sättigen der alkoholischen Lösung des Esters auskrystallisiert und leicht Wasser anzieht. Kocht man die alkoholische Lösung des Esters mit Hydrazinhydrat, so erhält man das in schönen weißen Nadeln krystallisierende Hydrazid.

Das beim Erhitzen in dem Bombenrohr neben den Krystallen des Esters erhaltene Öl wurde gebrochen destilliert. Der

unter 12 mm Druck bei 60° gleichmäßig siedende Anteil hatte die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_4$. Die Verbindung wurde als 1,1'-Bicyclopropan-2,2'-dicarbonsäure-diäthylester erkannt, was auch mit der Beobachtung im Einklang steht, daß Bromwasser in der Kälte nicht, beim Kochen nur langsam entfärbt wird. Daß dieser Ester wirklich durch Abspaltung von Stickstoff aus dem Bipyrazolin-dicarbonsäureester entstanden war, konnten wir dadurch zeigen, daß wir das Reaktionsgemisch etwa 10 Tage im geschlossenen Rohr erhitzen, wobei das ganze Pyrazolin verschwand und nur der oben beschriebene Ester zurückblieb, dessen Menge entsprechend größer war.

Um aus dem Ester die freie Säure zu gewinnen, wurde dessen alkoholische Lösung verseift. Dabei wurde ein nicht krystallisierendes Öl von buttersäureähnlichem Geruch erhalten. Beim Versuch, die Flüssigkeit zu destillieren, ging sie bei vermindertem Druck bei 100° in eine zähe gummiartige Masse über, die mit Sodalösung Kohlendioxyd entwickelte und unter Aufquellen in das Natriumsalz überging. Beim Stehen im Vakuum verwandelte sich die Gallerte in ein feines Pulver.

Beschreibung der Versuche

5-Vinyl-pyrazolin

In 50 ccm absolutem Äther werden unter Kühlung auf -20° 12 g trockenes Butadien gelöst. Zu dieser Lösung tropft man eine ätherische Lösung von Diazomethan, die man aus 12,5 g Nitrosomethylurethan bereitet. Nach zweitägigem Stehen ist der Äther entfärbt. Er wird abdestilliert. Bei 11 mm Druck erhält man aus dem Rückstand ein bei 50° siedendes, farbloses, angenehm riechendes Öl, das sich gut in Wasser und organischen Lösungsmitteln auflöst. Schon nach wenigen Tagen färbt es sich rotbraun und geht in eine zähe glasige Masse über. Die Einwirkung von Diazomethan auf Butadien verläuft quantitativ, aus den oben angegebenen Mengen werden durchschnittlich 6,5 g Vinylpyrazolin gewonnen.

0,1318 g Subst.: 0,3012 g CO_2 , 0,0960 g H_2O . — 0,1338 g Subst.: 32,5 ccm N (16° , 749 mm). — 0,108 g Subst. in 35,2 g Wasser: $d = 0,068^{\circ}$.

$C_5H_6N_2$	Ber. C	62,50	H	8,33	N	29,16	Mol-Gew.	96
	Gef. „	62,55	„	8,12	„	28,28	„	98

Vinylpyrazolin-pikrat

Ein geringer Überschuß einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure wird zu einer ätherischen Lösung von Vinylpyrazolin gegeben. Das als gelbes Pulver ausfallende Salz wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim Erhitzen verpufft es leicht, weshalb man bei der Stickstoffbestimmung recht vorsichtig verfahren muß. Ähnlich verhalten sich auch die Pikrate der später beschriebenen Verbindungen.

0,1474 g Subst.: 27,9 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_7$ Ber. N 21,54 Gef. N 21,31

Vinylpyrazolin-chlorplatinat

In eine sehr konz. Lösung von 0,4 g Vinylpyrazolin in absolutem Alkohol wird 10 Minuten lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und die konz. alkoholische Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoffsäure zugegeben. Das gelbe Salz, welches sogleich ausfällt, wird mit Äther gewaschen, getrocknet und analysiert. Es zersetzt sich beim Erhitzen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, jedoch nicht in Äther.

0,0579 g Subst.: 0,0187 g Pt.

$(C_4H_5N_2)_2 \cdot PtCl_6$ Ber. Pt 32,4 Gef. Pt 33,3

Oxydation des Vinylpyrazolins mit Chlor

6 g Vinylpyrazolin werden in trockenem Chloroform gelöst und in die Lösung trockenes Chlor eingeleitet. Die vorher farblose Flüssigkeit färbt sich rot, und Ströme von Chlorwasserstoff entweichen. Nach einiger Zeit wird die Lösung wieder hell und nimmt kein Chlor mehr auf. Nach mehreren Stunden haben sich farblose Nadeln abgeschieden, die mit Äther gewaschen und getrocknet werden. Nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 109°. Sie zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, jedoch nicht in Äther und Chloroform. Die Lösung in Wasser zeigt keine Pyrazolinreaktion. Ein Teil des Chlors ist salzartig gebunden, was durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat gezeigt werden kann.

0,1252 g Subst.: 0,1155 g CO₂, 0,0288 g H₂O. — 0,1660 g Subst.:
16,50 ccm N (14°, 748 mm). — 0,1502 g Subst.: 0,8664 g AgCl.

C ₅ H ₆ N ₂ Cl	Ber. C 25,24	H 2,54	N 11,84	Cl 60,16
Gef. „	25,15	„ 2,50	„ 11,50	„ 60,10

Methyl-vinyl-pyrazolin

In 50 ccm absolutem Äther werden 8 g Butadien unter Kühlung gelöst und die aus 10 g Nitrosoäthylurethan bereitete ätherische Lösung von Diazoäthan zugetropft. Nach 24 Stunden ist die braune Lösung entfärbt, der Äther wird abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp._{11 mm} 55°. Frisch destilliertes Methyl-vinyl-pyrazolin ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, das sich gut in Wasser, Säuren und organischen Lösungsmitteln, in Basen jedoch wenig löst. Nach mehrtägigem Stehen färbt es sich dunkel und geht in eine braune Gallerte über.

0,1158 g Subst.: 0,2761 g CO₂, 0,0948 g H₂O. — 0,1325 g Subst.:
29,3 ccm N (14°, 749 mm).

C ₆ H ₁₀ N ₂	Ber. C 65,45	H 9,09	N 25,45
Gef. „	65,31	„ 9,10	„ 25,51

Methyl-vinyl-pyrazolin-pikrat

4,5 g Pikrinsäure werden in ätherischer Lösung zu einer Lösung von 2 g Methyl-vinyl-pyrazolin gegeben. Das als gelbes Pulver ausfallende Pikrat wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet.

0,0829 g Subst.: 15,0 ccm N (12°, 745 mm).

C ₆ H ₁₀ N ₂ .C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	Ber. N 20,8	Gef. N 20,9
--	-------------	-------------

Methyl-vinyl-pyrazolin-chlorplatinat

0,42 g Methyl-vinyl-pyrazolin werden in 7 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine Viertelstunde lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird eine Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoff in 5 ccm absolutem Alkohol zugegeben, das Chlorplatinat mittels Äther gefällt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es löst sich in Alkohol und in Wasser, aber nicht in Chloroform oder Äther. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

0,0868 g Subst.: 0,0270 g Pt.

(C ₆ H ₁₁ N ₂) ₂ .PtCl ₆	Ber. Pt 30,95	Gef. Pt 31,1
--	---------------	--------------

5,5'-Bipyrazolin

Leitet man in die ätherische Lösung von 6 g Vinylpyrazolin Diazomethan aus 12,5 g Nitrosomethylurethan, so wird die Lösung nach einigen Tagen farblos, wobei ungefärbte Krystalle entstehen, die abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute rund 45%. Schmp. 138°.

Frisch dargestelltes Bipyrazolin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und auch in Wasser, jedoch wenig in Äther und gar nicht in Petroläther. In sämtlichen Säuren ist es gut löslich. Die wäßrige Lösung färbt einen Holzspan kräftig braungelb. Man krystallisiert es am besten rasch aus absolutem Alkohol um. Beim Stehen am Licht färben sich die Krystalle in wenigen Tagen braun und werden schmierig, im Dunkeln halten sie sich länger. Das Bipyrazolin bildet gut krystallisierende Salze.

3,86 mg Subst.: 7,45 mg CO₂, 2,46 mg H₂O. — 0,1118 g Subst.: 39,9 ccm N (18°, 756 mm). — 0,0904 g Subst. in 28,7 g Wasser: $d=0,045^{\circ}$.

C ₈ H ₁₀ N ₄	Ber. C 52,17	H 7,25	N 40,58	Mol.-Gew. 138
	Gef. „ 52,4	„ 7,1	„ 40,8	„ 131

Bipyrazolin-chlorhydrat

In die konz. alkoholische Lösung von Bipyrazolin wird trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei man gut kühlen muß. Das als braunes Pulver ausfallende Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther und Benzol. Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Schmp. 176°.

3,370 g Subst.: 1,750 mg H₂O, 4,250 mg CO₂. — 0,1252 g Subst.: 29,6 ccm N (20°, 755 mm). — 0,0856 g Subst.: 0,1154 g AgCl.

C ₈ H ₁₀ N ₄ Cl	Ber. C 34,12	H 5,08	N 28,54	Cl 33,65
	Gef. „ 34,36	„ 5,81	„ 28,7	„ 33,36

Daß das Chlor in dieser Verbindung salzartig gebunden ist, konnten wir dadurch zeigen, daß wir die wäßrige Lösung mit Silbernitrat fällten.

0,0870 g Subst.: 0,1206 g AgCl.

Ber. Cl 33,65

Gef. Cl 33,97

Bipyrazolin-pikrat

Beim Zusammengeben ätherischer Lösungen von Pikrinsäure und Bipyrazolin fällt das Pikrat als hellgelbes Pulver aus. Schmp. 174° unter Bräunung.

0,1208 g Subst.: 25,2 com N (16°, 743 com).

 $(C_6H_{10}N_4) \cdot 2(C_6H_5N_3O_7)$ Ber. N 28,5 Gef. N 28,6

Bipyrazolin-chlorplatinat

0,4 g Bipyrazolin in alkoholischer Lösung bringt man zur alkoholischen Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoff, wobei das Chlorplatinat als dunkelgelbes Pulver ausfällt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, beim Erhitzen ohne Verflüssigung zersetzlich.

0,1129 g Subst.: 0,0405 g Pt.

 $C_6H_{10}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ Ber. Pt 35,6 Gef. Pt 35,89

Oxydation des Bipyrazolins mit Chlor

Löst man Bipyrazolin in Chloroform und leitet unter Kühlung trocknes Chlor ein, so fällt nach wenigen Minuten ein gelbliches Krystallpulver aus, wobei viel Chlorwasserstoff entweicht. Sobald Chlorgeruch auftritt, wird das Einleiten unterbrochen, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 210° unter Zersetzung. Das Pulver löst sich in Alkohol und Wasser, aber nicht in Äther.

Die wäßrige Lösung zeigt nicht die Reaktion der Pyrazoline. Aus der Analyse ergibt sich, daß neben der Oxydation zu einem Pyrazol noch ein Ersatz von Wasserstoff durch Chlor stattgefunden hat, denn man findet bei der Bestimmung des gesamten Chlors einen höheren Wert als der Formel $C_6H_5N_4Cl_3$ entspricht. Bei der Bestimmung des Chlors in wäßriger Lösung findet man einen niedrigeren Wert als bei der Analyse nach Carius, so daß man annehmen muß, daß ein Teil des Chlors an Kohlenstoff gebunden ist. Wahrscheinlich lag ein Gemisch von Bipyrazol-chlorhydrat mit einem chlosubstituierten Pyrazol-chlorhydrat vor, worauf auch die Bestimmungen des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes hindeuten, wobei Werte erhalten wurden, die zwischen den für $C_6H_7N_4Cl_3$ und $C_6H_6N_4Cl_4$ berechneten liegen. Eine Trennung der beiden Verbindungen konnte jedoch nicht erreicht werden. Auch der Versuch, die freie Pyrazolbase zu gewinnen, führte zu einem zähen braunen Stoff, der nicht destilliert werden konnte.

3,270, 3,370 mg Subst.: 4,420, 4,520 mg CO₂, 1,280, 1,480 mg H₂O. —
0,0940 g Subst.: 22,4 ccm N (18°, 788 mm). — 0,0710 g Subst.: 0,1010 g
AgCl.

C ₆ H ₈ N ₄ Cl ₂	Ber. C 84,78	H 8,86	N 27,05	Cl 84,80
Gef. „	86,85, 86,58	„ 4,50, 4,90	„ 26,84	„ 85,19

3, 3'-Dimethyl-5, 5'-Bipyrazolin

Zu 4 g Methyl-vinylpyrazolin wird die aus 10 g Nitroso-
äthylurethan hergestellte ätherische Lösung von Diazoäthan
zutropft. Nach 4 Tagen ist die kühl gehaltene Lösung ent-
färbt. Beim Abdunsten des Äthers bleibt ein weißer Krystall-
brei zurück, der auf Ton getrocknet, in Alkohol aufgeschlämmt
und abgesaugt wird. Schmp. 69°. Das Dimethyl-bipyrazolin
ist außer in Alkalien in allen gebräuchlichen organischen
Lösungsmitteln gut löslich. Die Verbindung zersetzt sich nach
wenigen Tagen unter Braunfärbung. Mit Chlor reagiert sie
lebhaft, und ihre wäßrige Lösung entfärbt Kaliumpermanganat-
lösung sofort.

3,55 mg Subst.: 7,48 mg CO₂, 2,69 mg H₂O. — 0,1064 g Subst.:
31,6 ccm N (16°, 751 mm).

C ₆ H ₁₄ N ₄	Ber. C 57,88	H 8,43	N 33,78
Gef. „	57,48	„ 8,47	„ 34,00

Dimethyl-bipyrazolin-chlorhydrat

2 g Dimethylbipyrazolin werden in absolutem Alkohol ge-
löst und langsam trocknes Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt
sich zunächst rotgelb, und bald darauf fällt das Salz als rot-
gelbes Pulver aus. Ausbeute rund 90%. Es schmilzt unter
Zersetzung bei 169°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol,
unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung zeigt die Reaktion
der Pyrazoline und entfärbt Permanganat sofort.

3,46 mg Subst.: 5,07 mg CO₂, 2,000 mg H₂O. — 3,65 mg Subst.:
0,731 ccm N (18°, 756 mm). — 0,1010 g Subst.: 0,1230 g AgCl.

C ₆ H ₁₀ N ₄ Cl ₂	Ber. C 40,17	H 8,89	N 23,43	Cl 29,70
Gef. „	39,96	„ 6,66	„ 23,37	„ 30,06

Beide Chloratome sind ionogen gebunden, denn sie werden
aus der wäßrigen Lösung durch Silbernitrat ausgefällt:

0,1241 g Subst.: 0,1468 g AgCl.

Ber. Cl 29,70	Gef. Cl 29,26
---------------	---------------

Dimethyl-bipyrazolin-chlorplatinat

0,4 g Dimethyl-bipyrazolin werden in ganz wenig Alkohol gelöst, und die ebenfalls konz. Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoffsäure in Alkohol zugegeben. Das Salz fällt als gelbbraunes Krystallpulver aus. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Beim Erwärmen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung gibt die Pyrazolinreaktion.

0,1172 g Subst.: 0,0296 g Pt.
 $C_8H_{16}N_4 \cdot PtCl_6$ Ber. Pt 33,85 Gef. Pt 33,78

Oxydation von 5,5'-Bipyrazolin mit Kaliumpermanganat

3 g Bipyrazolin werden mit Sodalösung versetzt und bis zur bleibenden Rotfärbung Permanganatlösung zugetropft, mit schwefliger Säure eben entfärbt, vom Braunstein abgesaugt, eingedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und wieder eingedampft. Nach dem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther erhält man ein weißes Pulver, das als 2,2'-Dioxydipinsäure erkannt wurde: Die wäßrige Lösung reagiert sauer, und die Titration ergab die Zweibasischkeit der Säure.

1,58 mg Subst.: 2,290 mg CO_2 , 0,585 g H_2O .
 $C_8H_{10}O_6$ Ber. C 40,44 H 5,60
 Gef. „ 39,50 „ 4,10

0,1620 g Subst.: 18,87 ccm n/10-NaOH. Ber. 18,98 ccm n/10-NaOH.
 0,1268 g Subst.: 14,35 ccm n/10-NaOH. Ber. 14,44 ccm n/10-NaOH.

5,5'-Bipyrazolin-3,3'-Dicarbonsäure-diäthylester;
Bi-cyclo-propan-dicarbonsäure-diäthylester

In 10 g Diazoessigester, der sich in einer Volhardbombe befindet, löst man unter Kühlung 3 g Butadien und erwärmt das Rohr nach dem Zuschmelzen 4 Tage auf 100°. Nach dieser Zeit haben sich im Rohr neben einem braunen Öl Krystalle gebildet, die nach dem Waschen mit Äther bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, aber leicht in Säuren. Das Chlorhydrat ist sehr wasseranziehend, die wäßrige Lösung zeigt die Pyrazolinreaktion. Im Dunkeln ist der Ester unverändert haltbar. Ausbeute nach 168stündigem Erhitzen 1,5 g entspr. rund 10%.

3,890 mg Subst.: 7,83 mg CO₂, 2,27 mg H₂O. — 5,71 mg Subst.:
0,983 ccm N (17°, 758 mm).

C ₁₃ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 51,06	H 6,38	N 19,85
	Gef. „ 51,38	„ 6,50	„ 19,80

Das Filtrat von dem Ester wird im Vakuum destilliert. Dabei erhält man keinen unveränderten Diazoessigester zurück, sondern eine bei 12 mm Druck bei 60° siedende Flüssigkeit, die keinen Stickstoff mehr enthält. Der Bipyrazolin-dicarbon-säure-diäthylester hatte sich in Bicyclopropan-dicarbon-säure-diäthylester verwandelt.

Läßt man die Einwirkung des Diazoessigesters auf Butadien längere Zeit geschehen, so erhält man nach 3 Wochen gar keinen festen Stoff, sondern nur in größerer Ausbeute den Bicyclopropanester.

3,88 mg Subst.: 9,12 mg CO₂, 2,78 mg H₂O.

C ₁₃ H ₁₆ O ₄	Ber. C 63,72	H 7,96
	Gef. „ 64,09	„ 8,02

Verseifung des Bicyclopropan-dicarbon-säure-diäthylesters

5 g des Esters werden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali 2 Stunden gekocht, mit Wasser versetzt und der Methylalkohol durch Erwärmen vertrieben. Nach dem Ansäuern fällt ein gelbes Öl von ranzigem Geruch aus, das mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdampfen des Äthers bleibt eine nicht krystallisierende Masse zurück, die beim Erwärmen auf 100° im Vakuum leimartig wird und so nicht gereinigt werden konnte. Mit überschüssiger Sodalösung entsteht unter Aufquellen eine Gallerte, die mit Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet wird. Dabei bleibt das Natriumsalz der Bicyclopropan-dicarbon-säure als weißes Pulver zurück.

0,1264, 0,1856 g Subst.: 0,0826, 0,0890 g Na₂SO₄.

C ₆ H ₆ O ₄ Na ₂	Ber. Na 21,49	Gef. Na 21,17, 21,25
--	---------------	----------------------

Hydrazid der 5,5'-Bipyrazolin-3,3'-Dicarbon-säure

1 g Bipyrazolindicarbon-säureester wird mit 20 ccm absolutem Alkohol versetzt und die berechnete Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Der Ester löst sich nach kurzer Zeit,

wenn man auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen entstehen farblose Krystalle, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 245° unter Zersetzung.

1,62 mg Subst.: 0,810 ccm N (19° , 762 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$ Ber. N 44,09 Gef. N 43,92

Gibt man zu der wäßrigen Lösung des Hydrazids Benzaldehyd und schüttelt kräftig um, so fällt seine Benzalverbindung als weißes Pulver aus, das bei 280° unter Zersetzung schmilzt.

1,89 mg Subst.: 0,819 ccm N (18° , 741 mm).

$C_{11}H_{17}O_2N_2$ Ber. N 26,04 Gef. N 26,28

Tropft man in die verdünnt salzsaure Lösung des Hydrazids Natriumnitritlösung, so fällt das hellgelbe Azid sofort aus, welches beim Erwärmen auf einem Spatel heftig verpufft.

1,160 mg Subst.: 0,513 ccm N (21° , 744 mm).

$C_8H_8O_2N_{10}$ Ber. N 50,79 Gef. 50,28

Zusammenfassung

Butadien lagert aliphatische Diazoverbindungen in 1--2-Stellung an. Diazomethan sowie Diazoäthan bilden zunächst Vinylpyrazoline, farblose Flüssigkeiten, die unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden können. Sie sind leicht zersetzlich, ihre Pikrate und Chlorplatinate sind schön krystallisierte Verbindungen, die gut haltbar sind.

Bei weiterer Einwirkung der erwähnten Diazoverbindungen entstehen Bipyrazoline. Diazoessigester reagiert erst bei höherer Temperatur mit dem Butadien und bildet Bipyrazolindicarbonsäureester, der bei längerem Erhitzen in Bicyclopropan-dicarbonsäureester übergeht.

Die Bipyrazoline sind krystallisierte farblose Verbindungen, die sich in freiem Zustand langsam zersetzen. Ihre Chlorhydrate, Pikrate und Chlorplatinate sind jedoch beständig. Bipyrazolin-dicarbonsäureester bildet ebenfalls farblose Krystalle, die wesentlich beständiger sind als Bipyrazolin.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen

Über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säureester

(VI. Mitteilung)

Von F. Adlekes, W. Brunnert, O. Lücke und G. Schäfer

(Eingegangen am 7. März 1932)

Von den Anlagerungsverbindungen von Natriumäthylat an Säureester sind bisher die des Oxalsäureesters, des Brenztraubensäureesters und des Ameisensäureesters¹⁾ von mir hergestellt und untersucht. Nach den negativen Resultaten bei anderen Estern schien zunächst vor der Untersuchung des Ameisensäureesters die Anwesenheit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in α -Stellung zur Carbäthoxygruppe Vorbedingung für die Anlagerungsfähigkeit zu sein. Der ursprüngliche Gedanke, daß es nur einer stark „negativen, ungesättigten“ Gruppe bedürfe, war fallengelassen worden, da die Äthylen-Doppelbindung, die Triphenylmethylgruppe und die Phenylgruppe in Verbindung mit der Carbäthoxygruppe diese doch nicht additionsfähig machten. Der Trichloressigsäureester entzog sich der Prüfung, da er sofort vollständig zersetzt wird. Mittlerweile konnte nun Swarts²⁾ zeigen, daß der Trifluoressigsäureester eine sehr beständige Anlagerungsverbindung mit Natriumäthylat gibt. So scheinen doch die zuerst an-

¹⁾ Ber. 58, 1992 (1925); 59, 2522 (1926); 60, 272 (1927); 63, 3012 (1930); 65, 522 (1932).

²⁾ Bull. Soc. chim. Belgique 35, 412 (1926). Seine Vermutung, die große Löslichkeit der Anlagerungsverbindungen in organischen Lösungsmitteln beruhe auf Bildung von kolloidalen Lösungen, trifft wohl nicht zu. Die ätherische Lösung der Oxalesterverbindung ging bei der Ultrafiltration unverändert durch ein „Cellafilter“ („Ultrafein fein“ hindurch. Das trübe Aussehen der Lösungen dürfte von kleinen Mengen durch Verseifung entstandenen Salzes herrühren.

genommenen, allerdings nicht scharf zu definierenden Konstitutionsbedingungen gültig zu sein, wobei der Ameisensäureester immer noch auch aus diesem weiteren Rahmen herausfällt. Doch nimmt die Ameisensäure ja auch sonst eine Ausnahmestellung ein und ist, was die Dissoziationskonstante z. B. anbetrifft, noch den Trihalogenessigsäuren an die Seite zu stellen. Auch der Formaldehyd ist, verglichen mit anderen Aldehyden, z. B. Wasser gegenüber, besonders anlagerungsfähig.¹⁾

Nach der Veröffentlichung von Swarts mußte es lohnend erscheinen, die Variationen in der Esterkonstitution noch weiter auszudehnen. Bisher waren untersucht: I. Ameisensäureester und seine Substitutionsprodukte: Kohlensäure- und Benzoesäureester; II. Essigsäureester und seine Substitutionsprodukte: Acetessigsäureester, Mono-, Di-, Triphenyl-, Triäthoxy- und Trichlor-essigsäureester; III. Ester von Polycarbonsäuren: Phthalsäure, Bernstein-, Malon-, Diäthyl-malonsäure. IV. Ester mit α, β -Doppelbindungen: Acryl-, Croton-, Zimtsäureester. V. Ester mit der anlagerungsfähigen Gruppe $R.C(O).COOC_2H_5$: Oxalsäure und Brenztraubensäureester. In der letzten Gruppe wurden neu untersucht die Äthylester der Phenyl-glyoxylsäure, Phthalonsäure, Oxo-malonsäure, Trimethylbrenztraubensäure und Oxal-methan-tricarbonsäure. Die Erweiterungen in den anderen Gruppen bestanden in der Untersuchung der Ester der folgenden Säuren: I. der *p*- und *o*-Chlor-benzoesäure, *o*-Nitro-benzoesäure und Cyanameisensäure; II. der Trimethyl-, Diphenyl- und Dimethylacet-essigsäure; III. der Diäthoxy-, Diphenoxy-, Dibenzyl-, Diphenyl- und Dichlor-malonsäure, der Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure, Chlormethan-tricarbonsäure, Methan-tetracarbonsäure, Äthan-hexacarbonsäure, Bis-diphenyl-bernsteinsäure und Trimessinsäure; IV. der Benzal-malonsäure und Fumarsäure. Außerdem wurde noch der Benzolsulfonsäureester untersucht, der nicht anlagert. Anlagerungsfähig erwiesen sich allein die in der V. Gruppe neu untersuchten Ester (mit Ausnahme des zu schnell zersetzten Oxal-methan-tricarbonsäureesters). Es konnte aber bei den α -Ketonsäureestern nicht

¹⁾ Fr. Walker, Journ. phys. chem. 35, 1104 (1931).

entschieden werden, ob die Anlagerung an der Keto- oder der Carbäthoxygruppe stattfindet. Wahrscheinlich dürfte ein Gleichgewicht zwischen beiden möglichen Formen entstehen. Alle übrigen Konstitutionsänderungen, wie sie die in den Gruppen I bis IV neu herangezogenen Ester darstellen, genügen nicht. Das ist besonders bemerkenswert bei dem Diphenoxy- und Diphenylen-malonsäureester, ferner bei dem Methan-tetracarbonsäureester, Äthan-hexacarbonsäureester, Dichlor-malonsäureester und Chlor-methan-tricarbonsäureester, bei denen am ehesten die Vorbedingungen gegeben zu sein schienen.

Wenn wir von Anlagerungsfähigkeit sprechen, dann ist damit gemeint, daß das zweifellos bei allen Estern schnell sich einstellende Gleichgewicht¹⁾



in präparativ brauchbarem oder wenigstens nachweisbarem Maße auf seiten der Anlagerungsverbindung liegt. Zur Untersuchung hierauf ließen wir die Ester bei Zimmertemperatur auf eine ätherische Suspension von alkoholfreiem Natrium-äthylat einwirken, wobei stets ein $\frac{1}{2}$ —1stündiger und ein 6—10stündiger Versuch gemacht wurde. Lösung und Bodenkörper wurden dann auf die Entstehung einer Anlagerungsverbindung untersucht und der Ester zurückgewonnen.

Ein genauerer Überblick über die Abhängigkeit der Anlagerungsfähigkeit von der Konstitution läßt sich erst geben, wenn auch der Einfluß der Alkohole untersucht ist.²⁾ Eine Parallelität zwischen den konstitutionellen Bedingungen, die bei Aldehyden und Ketonen zur Hydrathbildung (also zu zwei Hydroxylgruppen am selben Kohlenstoffatom durch Wasseranlagerung an die Carbonyldoppelbindung) führen, und der Anlagerungsfähigkeit der Ester für Natriumäthylat läßt sich

¹⁾ Ber. 65, 522 (1932).

²⁾ Auch den Einfluß der Basizität und Art des Metalles im Alkoholat sollen spätere Untersuchungen zeigen. Aus Aluminiumäthylat und den verschiedensten Estern erhielt schon A. Verley, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 792 (1927) nach dem Auswaschen des nicht gebundenen Alkoholates mit hochsiedenden Lösungsmitteln die Anlagerungsverbindungen in 90—80 Prozent Ausbeute ebenso wie Anlagerungsverbindungen an Aldehyde und Ketone. Danach würde also Aluminiumäthylat leichter als Natriumäthylat angelagert.

schon jetzt erkennen. Dem Chloralhydrat, Glyoxylsäure-hydrat, Oxomalonesther-hydrat, der Natriumhydroxydverbindung des Benzils auf der einen Seite entsprechen die Natriumäthylatverbindungen von Trifluoressigester, Oxalester und den α -Ketonsäureestern auf der andern. Betrachtet man nun die Reihe: Ester-Alkoholatverbindung, Esterenolat, aliphatisches Alkoholat, Benzylalkoholat, Phenolat, Säuresalz, in welcher durch die wechselnde Substitution des die NaO-Gruppe tragenden Kohlenstoffatoms die Bildungstendenz aus Hydroxylverbindung und Metall und die Beständigkeit immer mehr zunehmen, so könnte man meinen, bei gleichbleibendem Metall und Alkohol in Alkoholat und Ester müsse die Anlagerungsfähigkeit mit der Stärke der im Ester vorhandenen Säure Hand in Hand gehen. Etwa so wie K. H. Meyer¹⁾ Parallelität zwischen der enolisierenden Wirkung einer Reihe von Gruppen (A) in Verbindungen vom Typ $R.C(O).CH_2A$ und der Dissoziationskonstante bei den entsprechenden Säuren $HO.C(O).CH_2A$ feststellen konnte. Gerade im Hinblick hierauf wurden die neu untersuchten Ester zum Teil auch ausgewählt. Aber es ergibt sich keine reinliche Regelmäßigkeit, wie die folgende Tabelle zeigt.

Nicht anlagernd	Dissoz.-K.	Dissoz.-K.	Anlagernd
Einbasisch			
o-Chlorbenzoesäure . . .	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	Ameisensäure
Triphenylessigsäure (geschätzt aus Chloressigsäure $1,5 \cdot 10^{-5}$ u. Phenylessigsäure $5,3 \cdot 10^{-2}$)	ca. $1 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	Brenztraubensäure
		$4,8 \cdot 10^{-2}$	Phenylglyoxylsäure
		$5 \cdot 10^{-1}$	Trifluoressigsäure
Zweibasisch			
Phthalsäure	$1,2 \cdot 10^{-3}$		
Diäthylmalonsäure . . .	$7,4 \cdot 10^{-3}$		
Malonsäure	$1,6 \cdot 10^{-2}$		
Cyclopropan, 1,1-dicarbon-säure	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	Phthalonsäure
Chlormalonsäure (Dichlor-malonsäure)	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	Oxalsäure
Dibenzylmalonsäure . .	$4 \cdot 10^{-2}$		

¹⁾ Ber. 45, 2849 (1912).

Es wäre falsch, durch die erwähnte Parallelität zwischen der Bildungsmöglichkeit für $>C(OH)_2$ und $-C(OC_2H_5)_2ONa$ verführt, schon deshalb bei den α -Ketosäureestern auf größere Anlagerungsfähigkeit der Ketogruppe zu schließen, weil es wohl $>C(OH)_2$ gibt, nicht aber $-C(OH)_3$ ¹⁾ [Chloralhydrat, nicht aber ein Trichlor-²⁾ oder ein Trifluor-essigsäure-hydrat³⁾, das der Orthosäure entspräche]. Denn die Schwierigkeiten, die für mehrere Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom bestehen, sind für die Äthoxylgruppen für sich nicht in vergleichbarem Maße vorhanden, wie die Orthoester zeigen.⁴⁾ Dagegen ist es richtig, etwa

$CCl_3 \cdot C(OH)_2R$ (R=H oder Alkyl) mit $CCl_3 \cdot C(OH)(OC_2H_5)$

oder

$CCl_3 \cdot C(OH)(OC_2H_5)(R)$ mit $CCl_3 \cdot C(OH)(OC_2H_5)_2$

zu vergleichen. Daß es nun aber die Orthosäurederivate jedesmal nicht gibt, trotzdem Halbacetale von nicht besonders durch ihre Konstitution ausgezeichneten Aldehyden (allerdings nicht Ketonen) bestehen, zeigt, daß für Äthoxyl neben Hydroxyl (bzw. Natroxyl) doch ähnliche Verhältnisse wie für Hydroxylgruppen allein vorliegen. Bei den Orthoestern wäre es eben die mit der Wasserabspaltung nicht vergleichbare Ätherabspaltung, die als Analogon auftreten müßte, während die bei Äthoxyl neben Hydroxyl (bzw. Natroxyl) stattfindende Alkoholabspaltung (bzw. Alkoholatabspaltung) ganz verwandt ist und durch das Vorhandensein zweier Äthoxylgruppen am selben Kohlenstoffatom naturgemäß begünstigt wird. So ist also bei den α -Ketosäureestern wohl ein Gleichgewicht zwischen den

¹⁾ Böeseken leitet zwar [Rec. trav. chim. Pays-Bas 89, 187 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, I, S. 808] aus Untersuchungen über die Steigerung der Leitfähigkeit der Borsäure durch Oxysäuren, Ketosäuren und Oxalsäure die Orthosäureformel für das Dihydrat der Oxalsäure ab. Allein, da Oxomalonsäure und Glyoxylsäure nur ein Mol. Wasser anlagern, ist es unwahrscheinlich, daß in der Oxalsäure die sonst unbekannte Gruppe $-C(OH)_3$ gleich doppelt und benachbart auftritt.

²⁾ Colles, Soc. 89, 1253 (1909).

³⁾ F. Swarts, Bull. acad. Belg. (5) 8, 348; Chem. Zentralbl. 1923, I, S. 66.

⁴⁾ Daß auch hier der Zustand mit nur zwei Äthoxylgruppen am selben Kohlenstoffatom beständiger ist, zeigt die Acetalisierung von Carbonylgruppen mit Ortho-ameisensäureester.

beiden Anlagerungsmöglichkeiten zu erwarten, dessen Lage weitgehend vom Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom abhängen wird.¹⁾

Eine einheitliche anschauliche Erklärung für das Vorhandensein bzw. Fehlen der Anlagerungsfähigkeit der $>C:O$ -Gruppe gegenüber Natriumäthylat in z. B. folgenden Fällen

1. $F_3C:C(O).OC_2H_5$,
2. $R.C(O).C(O).OC_2H_5$,
3. $H.C(O).OC_2H_5$,
4. nicht anlagernd $C_6H_5C(O)OC_2H_5$,
5. nicht anlagernd $(C_6H_5)_2C:C(O)OC_2H_5$

läßt sich wohl kaum geben. Wollte man die „Valenzbeanspruchung“ zugrunde legen, müßte man etwa sagen, das Kohlenstoffatom der anlagernden $>C:O$ -Gruppe muß stark ungesättigt sein, also muß eine der zwei anderen Bindungen schwach beansprucht sein. Das träfe zu bei 1. für F_3C -, bei 3. für H- und bei 4. für das Nicht-Anlagern, weil die Phenylgruppe viel Valenz beansprucht. Ungeklärt bliebe aber der Fall 2., wo $R.C(O)$ - wegen der ungesättigten Carbonylgruppe unmöglich besonders wenig Valenz beanspruchen kann und Fall 5., wo Anlagerung erwartet werden müßte. Aber auch mit der neueren Ansicht von der Influenzwirkung der „negativen“ Gruppen auf die Elektronen kommt man nicht zum Ziel. Offenbar müßten die Anlagerungsverbindungen um so beständiger sein, je mehr Salzcharakter sie hätten. Die Verbindung müßte stärker heteropolar sein als das Äthylat. Die Elektronen müßten also in der Carbonylgruppe durch benachbarte stark „negative“ Gruppen zum Sauerstoff gedrückt werden. So wären die Fälle 1, 2 und allenfalls 3 (wegen der Stärke der Ameisensäure) erklärt, 4 und 5 müßten aber das Gegenteil des wirklichen Befundes erwarten lassen.

¹⁾ Hiernach erscheint die bis zum tertiären Alkohol weitergehende Reaktion zwischen Säureestern und „Grignard“-Verbindungen daher zu kommen, daß das 1. Reaktionsprodukt (bei Äthylestern anzufassen als Anlagerungsverbindung von Keton und Halogen-Magnesium-Äthylat) mit seinen Komponenten in irgendeinem Gleichgewicht steht, und das so entstehende Keton mit der „Grignard“-Verbindung weiter reagiert. Damit steht in bester Übereinstimmung die beim gut anlagernden Ameisenester bekannte Möglichkeit der Aldehydsynthese und die Herstellung des Dimethyl-oxo-bernsteinsäureesters aus dem anlagerungsfähigen Oxal-ester und der Magnesiumverbindung des Brom-iso-buttersäureester. Rasow u. Bauer, Ber. 41, 963 (1908); dies. Journ. [2] 80, 95 (1909).

In der folgenden Besprechung der Ergebnisse bei den einzelnen Estern sind diese nicht nach ihrer Konstitution, sondern nach ihrem Verhalten gegenüber Natriumalkoholat in drei Gruppen geordnet: I. Nicht anlagernde Ester, II. in anderer Weise reagierende Ester, III. anlagernde Ester. Die Anfangsbuchstaben der Mitarbeiter sind in Klammern hinter den Ester-namen vermerkt.

Den Herren Doktoren W. Brunnert, O. Lücker und G. Schäfer danke ich für ihre eifrige und geschickte Arbeit. Daß ich mich ihrer Mitarbeit erfreuen konnte, verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der J. Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts. Der I. G. Farben - A. - G. bin ich wegen der Überlassung einiger Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

I. Nicht anlagernde Ester

Verhalten der neutralen Äthylester der Benzoesäure (S.); p- und o-Chlor-benzoesäure¹⁾; Trimethyl-essigsäure (S.); Triphenyl-essigsäure (S.); Benzyl-diphenyl-essigsäure²⁾ (S.); Methan-tetracarbonsäure³⁾ (L.); Chlormethan-tricarbonsäure⁴⁾ (L.); Äthan-hexa-carbonsäure⁴⁾ (L.); Dibenzyl-malonsäure⁵⁾; Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure⁴⁾ (L.); Diphenoxy-malonsäure⁶⁾ (B.); Bis-diphenyl-bernsteinsäure²⁾ (S.); Trimesinsäure⁶⁾ (B.) und Benzol-sulfosäure (B.).

Diese Ester ergaben mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Suspension (meist von 1 g Na mit der äquivalenten Menge Ester in 150 ccm Äther) kein Anlagerungsprodukt. In jedem Falle wurde ein Versuch von $\frac{1}{2}$ —1 stündiger Dauer und einer von mindestens 6 stündiger Dauer angesetzt. Das

¹⁾ Untersucht wegen hoher Dissoziationskonstante der Säure.

²⁾ Darstellung: Wislicenus u. Mocker, Ber. 46, 2783, 2778 (1913).

³⁾ Ann. Chem. 397, 363 (1913).

⁴⁾ Darstellung: Adickes u. Mitarbeiter, dies. Journ. [2] 180, 163 (1931).

⁵⁾ Hergestellt nach A. W. Dox, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1814 (1923); Conrad u. Bruckner, Ber. 42, 3004 (1909). Der Ester wurde durch Stehenlassen über Natriumpulver in absolutem Äther von Phenoxy-malonsäureester befreit.

⁶⁾ Aus Mesitylen.

Filtrat vom Natriumäthylat wurde durch Einleiten trockenen Kohlendioxydes auf in Lösung gegangenes Äthylat geprüft, wobei sich höchstens eine geringe Trübung zeigte. Aus dem Äther konnte der Ester unverändert zurückgewonnen werden. Das abfiltrierte Natriumäthylat wurde auf Säuresalz und Ester (als Anlagerungsverbindung) geprüft. Der Gehalt an Säuresalz ergab sich aus der Differenz von Gesamtnatrium (grav.) und maßanalytisch in der Kälte gefundenem Natrium. Bei Estergehalt mußte eine noch größere Differenz der beiden Werte auftreten, wenn man vor der Titration durch Versetzen mit Wasser und mehrstündiges Erhitzen den Ester verseifte.

Bei dem Benzoesäureester wurde wieder¹⁾ die Lösung einer ganz geringen Äthylatmenge (0,06 g Na in 60 ccm) im Äther festgestellt. Zweifellos ist die Lösung nicht auf Anlagerung zurückzuführen, da in Petroläther so gut wie nichts gelöst wurde (0,001 g Na in 100 ccm), während die Oxalester-Äthylat-Verbindung auch in diesem Lösungsmittel leicht löslich ist. Es dürfte sich um kolloidal gelöstes Natriumbenzoat handeln, da die Abscheidung auch beim Stehen unter Luftabschluß nach einigen Stunden erfolgt.

Der als nächster Verwandter des Essigsäureesters wichtige Trimethyl-essigester konnte aus einem 1- und einem 3stündigen Versuch nahezu quantitativ und unverändert zurückgewonnen werden. Das Äthylat blieb rein und ungelöst. — Nach 24 stündigem Stehen eines Ansatzes mit versehentlich etwas zuviel Alkohol war dagegen Säuresalz im Äthylat, das auch nicht ganz ungelöst geblieben war. Das ist auf den Alkoholüberschuß, vielleicht auch auf andere Zersetzungs- und Kondensationsreaktionen zu schieben, die in der langen Zeit eingetreten waren, jedenfalls nicht auf die Bildung einer löslichen Anlagerungsverbindung, die nach 1 oder gar 3 Stunden längst hätte vollzogen sein müssen. Die Darstellung des Esters verlief entgegen der von Preiswerk²⁾ geäußerten Ansicht recht glatt nach dem üblichen Verfahren mit Chlorwasserstoff und Alkohol. Ausbeute 60% bei 6 stündigem Kochen. Für die Aufarbeitung ist zu beachten, daß auch bei vorsichtiger Destillation der Ester mit dem Alkohol übergeht, aus dem er durch gesättigte Kochsalzlösung abgeschieden wird. Elementaranalyse und Äthoxylbestimmung zeigten die Reinheit des Esters. Ein anderer Teil wurde aus Säurechlorid³⁾ und Alkohol mit nur 20% Ausbeute erhalten. Die Reaktion war ohne Verdünnungsmittel in der Kälte außerordentlich heftig und führte größtenteils zu hochsiedenden Produkten von nicht

¹⁾ Ber. 58, 1994, 1999 (1925).

²⁾ Helv. chim. Act. 2, 649 (1919).

³⁾ H. Meyer, Monatsb. Chem. 27, 36 (1907).

näher untersuchter Zusammensetzung. Die Säure wurde nach Böese-ken¹⁾ dargestellt.

Beim Methantetracarbonsäureester trat im Äthylat etwas Methan-tricarbonsäureester auf (bei dem langen Versuch 10% der Ausgangsestermenge). Diese Zersetzung wurde von Scholl und Egerer²⁾ unter andern Bedingungen auch beobachtet.

Auch der Chlor-methan-tricarbonsäureester blieb nicht ganz unzersetzt. Lösung des Äthylates trat nicht ein. Nach einem 6stündigen Versuch wurde zwar nur $\frac{1}{10}$ des möglichen Chlors als Natriumchlorid abgespalten im Bodenkörper gefunden. In dem letzteren mußte jedoch viel Ester sein, denn nur 60% des angewandten Esters konnten aus dem Filtrat zurückgewonnen werden. Die Auffindung von Kohlen-säureester in einer Menge, die der Abspaltung einer Carbäthoxygruppe aus rund 34% des angewandten Esters entsprach, zeigte, daß der im Äthylat enthaltene Teil des Esters offenbar vorwiegend als Natriumchlor-malonsäureester vorlag.

II. Nicht anlagernde, aber in anderer Weise reagierende Ester

Untersucht wurden die Äthylester der Cyanameisensäure (S.), o-Nitrobenzoesäure, Dimethyl-acetessigsäure (S.), Diphenyl-essigsäure (Fluorencarbonsäure-9) (S.), Triäthoxy-essigsäure (S.), Diäthoxy-malonsäure³⁾ (S.), Dichlor-malonsäure (L.), Diphenyl-malonsäure (Fluorendicarbonsäure-9,9), Oxal-methantri-carbonsäure und Benzalmalonsäure (L.).

Cyan-ameisensäure-äthylester⁴⁾

Es trat auch unter den Bedingungen der Untersuchung auf Anlagerungsfähigkeit die von alkoholischen Äthylatlösungen her bekannte Umsetzung in Natriumcyanid und Kohlensäure-diäthylester schnell und quantitativ ein, ohne daß eine intermediäre Lösung des Äthylates, die auf Anlagerung hätte schließen lassen, beobachtet werden konnte. Die vorübergehende Bildung einer schwer löslichen Anlagerungsverbindung (entsprechend der schwer löslichen Ameisensäureester-äthylat-Verbindung) konnte unter diesen Umständen experimentell weder bewiesen noch bestritten werden.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 29, 99 (1910).

²⁾ Ann. Chem. 397, 368 (1913).

³⁾ Vgl. Anm. 4, S. 311.

⁴⁾ Hergestellt nach Ott, Ber. 52, 660 (1919); Weddige, dies. Journ. [2] 10, 193 (1874).

o-Nitrobenzoesäureester

Die bekannte Reduktion des Esters zu Azoxybenzol-2,2'-dicarbonsäure, die sonst mit alkoholischem Kali ausgeführt wird, tritt nach einiger Zeit auch in Berührung mit dem suspendierten alkoholfreien Äthylat auf.

Im Lauf der ersten halben Stunde beobachtet man eine Verfärbung der Lösung über grüngelb zu grünschwarz und des Äthylates bis schwarzbraun. Dabei geht das Äthylat nicht in Lösung. Nach $\frac{1}{4}$ Stunden erfolgte dann eine heftige Reaktion mit Erwärmung bis zum Sieden des Äthers, wobei sich ein braunflockiger Niederschlag bildete. Nach 2 Tagen hatte der Niederschlag zwar den Natriumgehalt des Dinatriumsalzes der Azoxybenzol-2,2'-dicarbonsäure, mußte aber nach der Ausbeute an unverändertem Ester offenbar auch estersaures Salz und Natriumacetat enthalten. Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Säure hatte das Äquivalentgewicht 142,5 (ber. 142) und Schmp. 242° (Bellstein: 237 bis 242° und 246°).

Dimethyl-acetessigester

Es wurde schon früher indirekt gezeigt¹⁾, daß die zunächst von Scheibler bei der Acetessigester-synthese für das „primäre Reaktionsprodukt“ aufgestellte Formel



nicht möglich ist, weil sich der Körper sofort in Acetessigesterenolat und Alkohol umsetzen würde. Doch sollte noch am Dimethylacetessigester gezeigt werden, daß eine β -Keto-gruppe dem Carbäthoxyl keine Anlagerungsfähigkeit verleihen kann. Wie erwartet, konnte auch weder die Bildung von löslicher noch von unlöslicher Anlagerungsverbindung nachgewiesen werden.

Schon Dieckmann²⁾ hat den Dimethylacetessigester unter etwas anderen Bedingungen untersucht und gefunden, daß die alkylierten Acetessigester durch Natriumäthylat leicht in Essigester und die entsprechenden Alkylacetessigester gespalten werden (Umkehr der Acetessigester-synthese), wodurch dann weitere Kondensationen eintreten. Wir beobachteten bei unseren Versuchen, daß 10–20% des Äthylates in Lösung gingen, wobei sich der Äther gelb färbte. Aus dem Filtrat vom unverändert bleibenden Äthylat wurde durch Einengen eine Substanz erhalten, deren Natriumgehalt auf das Enolat des sogenannten α,α -Dimethyl-triacetsäureesters $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ber. 10,4,

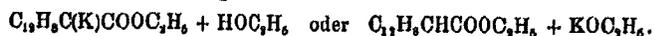
¹⁾ Ber. 59, 2533 (1926).

²⁾ Ber. 33, 2678, 2681 (1900).

gef. 10,8% Na) paßte. Aus den gelbroten Mutterlaugen, die mit Kohlendioxyd keine Fällung gaben, ließen sich nur 25%, im besten Fall die Hälfte des angewandten Esters zurückgewinnen.

Diphenylen-essigsäure-äthylester
(Fluorencarbonsäure-9-äthylester)

Der Ester reagiert wie Malonsäureester mit Alkali-Alkoholaten. W. Wislicenus und W. Mocker¹⁾ fanden für das Kaliumderivat durch Kaliumbestimmung und Elementaranalyse die Zusammensetzung



Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, während die entsprechende Natriumverbindung leicht löslich ist und von Wislicenus nicht isoliert wurde.

Wir stellten die Lösung der Natriumverbindung in Wasserstoffatmosphäre her und verdampften den Äther im Vakuum. Der krystalline, schwach gelbgrüne Rückstand zeigte zwar annähernd den bei analoger Zusammensetzung zu erwartenden Natriumgehalt von 7,2% (ber. 7,5), enthielt aber zuviel Äthoxy!; 31,4% (ber. 29,4). Jedenfalls enthält also auch das Natriumderivat Krystallalkohol. Die Farbe rührt von Verunreinigungen her, da die ätherische Lösung von Natrium-diphenylen-essigester aus ganz reinem Ester nahezu farblos, hier aber grün gewesen war. Der Ester läßt sich schwer reinigen. Er wurde wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert, der bis zur Lösung der Substanz tropfenweise mit Äther versetzt wurde.

Der von Wislicenus beobachtete Umstand, daß auch in Abwesenheit von Alkohol reiner Ester mit Kaliummetallschnitzeln in Äther kurze Zeit lebhaft reagiert unter Bildung einer gelben Substanz, und daß offenbar nur wegen der Überkrustung der Metalloberfläche der Umsatz aufhört, läßt schon darauf schließen, daß die Deutung der Verbindungen als Esterenolate mit 1 Mol. Krystallalkohol die richtige ist und demnach eine Anlagerung von Äthylat an die Carbäthoxygruppe nicht in Betracht kommt. Immerhin mußte die Enolformel doch erst noch bewiesen werden.

Bei Anwendung von Kaliumpulver in Äther erhielten wir in Bestätigung der Beobachtung von Wislicenus schon sehr weitgehenden Umsatz.

¹⁾ Ber. 46, 2772 (1913).

Den Krystallalkoholgehalt auf Konto der Diphenylengruppe zu schieben, wozu die Tatsache, daß auch Natrium-diphenyl-glykolsäureester 1 Mol. enthält, verführen könnte, geht nicht an. Wir analysierten Natrium-mandelsäureester, hergestellt aus alkoholischem Äthylat und Ester, und fanden auch hier 1 Mol. Krystallalkohol, was in Analogie zu den meisten Alkoholaten nicht wunder nimmt.

0,1335 g Subst.: 0,2480 g AgJ.

$C_{10}H_{11}O_2Na + C_2H_5OH$ Ber. C_2H_5O 36,3 Gef. 34,9

0,2678 g Subst.: 0,0778 g Na_2SO_4 . Ber. Na 9,27 Gef. 9,4

Für die Konstitution eines Esterenolates, die für den Natrium-malonester von K. H. Meyer bewiesen ist, sprechen schon die den Malonestersynthesen analog verlaufenden Reaktionen mit Benzyl-, Äthyl- und Methyl-halogeniden¹⁾, denen wir noch die Synthese des Diphenyl-malonsäureesters mittels Chlorameisensäureester hinzufügten.

Zum Beweis, daß tatsächlich keine Anlagerungsfähigkeit beim Diphenyl-essigester zu erwarten ist, wurden deshalb die Substitutionsprodukte: Bis-Diphenyl-bernsteinsäureester, Diphenyl-benzyl-essigsäureester und Diphenyl-malonsäureester untersucht. Keiner der Ester zeigte sich anlagerungsfähig, obwohl die benutzten Substituenten die Fähigkeit eher steigern als schwächen dürften.

Außerdem gelang es auch nach der Vorschrift für die Enoltitration von K. H. Meyer²⁾ direkt wenigstens einen Teil des in der methylalkoholischen Lösung molekularer Mengen von Natrium und Ester vorhandenen Enoles durch Umsatz mit salzsaurer methylalkoholischer Bromlösung zu fassen.

Wir fanden 10—20% Enol³⁾, während der Ester selbst in Alkohol gelöst, wie zu erwarten, keinen Enolgehalt zeigte. Die großen Schwankungen bei der Bestimmung rühren natürlich von den un reproduzierbaren Verhältnissen bei der Durchmischung der beiden Lösungen, die mehr oder weniger günstig für die Festlegung der Enolform sein können. So ist auch erklärlich, daß bei Übergießen des festen Enolates, in dem doch 100% Enol sein müssen, mit salzsaurer Bromlösung nicht mehr, sondern weniger Enol abgefangen wurde, nämlich 4—8%.

Mit dem Resultat der Enoltitration und der fehlenden Anlagerungsfähigkeit bei den drei Substitutionsprodukten ist

¹⁾ Ber. 46, 2772 (1913).

²⁾ Ber. 45, 2865 (1912).

³⁾ K. H. Meyer erhielt beim Natrium-malonester 34—50% Enol.

die Konstitution der Metallderivate des Diphenyl-essigsäureesters als Esterenolate mit 1 Mol. Krystallalkohol erwiesen.

Daß die ätherische Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd Natriumäthylcarbonat abscheidet, wie die Lösung einer Anlagerungsverbindung, nur bedeutend langsamer, spricht nicht dagegen, denn auch bei Natrium-malonester und Natriumacetessigester erhielten wir bei Zusatz von 2 Mol. Alkohol zur ätherischen Suspension und Einleiten von Kohlendioxyd vollkommene Zersetzung in Ester und Natriumäthylcarbonat, die durch ein Alkoholysen-Gleichgewicht zu erklären ist. Nach der Reaktionsgeschwindigkeit liegt dies Gleichgewicht bei den Enolaten noch weniger auf seiten der Äthylate als bei den Anlagerungsverbindungen.

Die von Michael¹⁾ aus alkoholischer Natriummalonesterlösung mit Kohlendioxyd erhaltene Fällung, die mit Säure Gas entwickelte, ist trotz der dabei beobachteten Ölabscheidung kein Esterenolat mit irgendwo eingelagertem Kohlendioxyd (wie er annimmt), sondern Natriumäthylcarbonat und malonestersaures Natrium (Verseifung durch den Wassergehalt des Alkohols).

Allerdings wird zunächst Ester mitgerissen, der sich im Filter nicht einfach mit Alkohol auswaschen läßt, sondern erst nach dem Trocknen und Pulverisieren, wenn sich die Beschaffenheit des Niederschlags geändert hat, mit Äther leicht zu extrahieren ist. Danach erhält man beim Ansäuern kein Öl mehr. Natriumbestimmung und Titration mit 10/n-Säure in der Hitze zeigen, daß neben 80,8% Natriumäthylcarbonat ein Stoff mit 15% Natrium enthalten ist. Berechnet für malonestersaures Natrium 14,9% Na.

Triäthoxyessigsäure-äthylester

Da die Reaktion zwischen alkoholischer Natriumäthylatlösung und Diäthoxy-malonsäureester zunächst tiefgehende Zersetzung vortäuschte, wurde die Einwirkung erst am Triäthoxyessigsäure-äthylester untersucht. Der Ester lagert nicht an.²⁾ Alkoholfreies Natriumäthylat wirkt bei Zimmertemperatur ohne Lösungsmittel langsam unter Braunfärbung ein. Nach 24 Stunden waren noch 40% des Esters unverändert. Es entsteht ein dunkles Öl, dessen Bildung Wasser liefern muß, da im Äthylat triäthoxy-essigsäures Natrium, Oxalat und oxalestersaures Salz waren. Ähnlich verläuft die Reaktion in Xylol und auch in alkoholischer Lösung, deren Wassergehalt sofort eine gallertige Salzausscheidung ergibt. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht festgestellt werden. Gase wurden nicht entwickelt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 453 (1887).

²⁾ 2. Mitteilung: Ber. 59, 2522 (1926).

Schon $n/10$ -Lauge verseift den Ester in der Kälte allmählich über das triäthoxy-essigsäure und das oxalestersäure Salz bis zum Oxalat. Es wurde versucht, die noch unbekannte Triäthoxy-essigsäure herzustellen. Sie ist in den löslichen Bariumsalzen, wenn man den Ester schonend mit Barytlauge verseift. Wir erhielten sie daraus aber nur im Gemisch mit Oxalestersäure. Verseifende Titration, Oxalsäurebestimmung in der Titrationslösung und Äthoxybestimmung des Säuregemisches zeigten rund 65% Oxalestersäure und 35% Triäthoxy-essigsäure. Bei der Destillation bei 88–95° bei 13 mm sank der Triäthoxy-essigsäuregehalt auf die Hälfte. Auch bei der Verseifung mit Bleihydroxyd in wäbrigem Alkohol und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in Alkohol wurde keine reine Säure erhalten.

Diäthoxy-malonsäure-diäthylester

Anlagerungsfähigkeit war nicht zu erwarten. Es mußte jedoch bewiesen werden, daß die Salzabscheidung, die Curtiss¹⁾ bei der Zugabe des Esters zu alkoholischer Natriumäthylatlösung beobachtet hat, keinesfalls eine Anlagerungsverbindung ist. Die Darstellung konnte gegen unsere früheren Angaben²⁾ noch verbessert werden.

Es wurde aus 5 g Natrium, 25 ccm absolutem Alkohol (2 Mol.) und 32 g Oxalsäureester in 60 ccm absolutem Äther die Lösung der Anlagerungsverbindung von Natriumäthylat und Oxalsäureester hergestellt und bei 0° 35 g Dibrom-malonsäureester zugegeben. Nach 7stündigem Stehen bei Zimmertemperatur waren 45% des Broms umgesetzt. Es wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, abgesaugt und einmal mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die Destillation ergab 5,8 g zwischen 120 und 160° bei 13 mm übergehenden Ester. Das sind 21% der Theorie. Nach dem Impfen trat schnelles Erstarren ein. 13 andere Versuche mit Änderungen der Konzentration, Reaktionstemperatur und Zeit, der Molverhältnisse von Dibrommalonsäureester und Alkohol, der Anwendung von Dichlor- oder Dijod-malonsäureester ergaben nur schlechtere Ausbeuten. Es entsteht stets Äthylen-tetracarbonsäureester nebenher und ein Teil des Oxalates ist in den ausfallenden Salzen.

Wir konnten die von Curtiss beobachtete Salzausfällung bestätigen. Ein Teil der Salze bleibt in Lösung und wurde

¹⁾ Amer. chem. Journ. 19, 698 (1897).

²⁾ Dies. Journ. [2] 130, 171 (1931).

nach dem Eindampfen durch Äther ausgefüllt. Die Bestandteile konnten durch ihre verschiedene Löslichkeit in absolutem Alkohol getrennt werden und erwiesen sich nach Natriumgehalt, Äthoxylbestimmung und Titration als das neutrale und das estersaure Salz der Diäthoxy-malonsäure, die aus ihnen in Freiheit gesetzt und identifiziert wurde. Im gewöhnlichen absoluten Alkohol ist genug Wasser für diese Verseifung. Machte man die alkoholische Äthylatlösung erst durch Zugabe von Ameisensäureester¹⁾ und Abfiltrieren des ausfallenden Natriumformiates wirklich wasserfrei, so trat bei Zugabe von Diäthoxy-malonsäureester keine Fällung mehr auf.

In absolutem Äther wird der Ester von alkoholfreiem Natriumäthylat langsam unter Braunfärbung zersetzt. Eine Anlagerung findet nicht statt.

Die Zersetzung liefert offenbar auch Wasser, da nachher ein Teil des Esters als Salz im Äthylat ist. Auch bei der Reaktion in alkoholischer Lösung wurde etwas Harz gefunden, dessen Entstehung wohl die Wasserquelle für die Verseifung ist. Andere erwartete Zersetzungsprodukte des Esters konnten nicht aufgefunden werden und sind unwahrscheinlich, da die angewendete Menge nahezu quantitativ in den genannten Reaktionsprodukten wiedergefunden wurde.

Dichlor-malonsäure-diäthylester²⁾

Da der Chlormethan-tricarbonsäureester Natriumäthylat gegenüber sehr reaktionsträges Chlor zeigt und andererseits der einigermaßen beständige, dem Natriummalonester entsprechende Natrium-monochlor-malonester³⁾ beschrieben ist, schien es möglich, daß der Dichlormalonester ebenfalls gegen Natriumäthylat wenig empfindlich ist. Wir hofften, so die im Fall des Trichloressigesters nicht mögliche Bestätigung der Analogie mit dem Trifluoressigester erbringen zu können. Es trat jedoch sofort Reaktion ein begleitet von Selbsterwärmung bis zum Sieden des Äthers und immer tieferer Braunfärbung des Äthylates und der Lösung. Intermediäre Lösung des Äthylates wurde nicht beobachtet.

¹⁾ Adickes, Ber. 63, 2755 (1930).

²⁾ Dargestellt mit Sulfurylchlorid nach Macbeth, Journ. chem. Soc. London 121, 1120 (1922).

³⁾ Bischoff, Ber. 16, 1045 (1889).

Nach 6 Stunden waren etwa 80% des Natriums umgesetzt. Auch im Salz ist Ester enthalten. Das ätherische Filtrat ergab mit Kohlendioxyd eine kleine Fällung, deren Natrium- und Chlorgehalt auf Uneinheitlichkeit schließen ließ. Aus dem Äther wurden verschiedene Fraktionen destilliert, deren Chlorgehalt zwischen Mono- und Dichlor-malonester lag. Die Zersetzungsreaktion wurde nicht weiter verfolgt.

Diphenyl-malonsäure-diäthylester
(Fluorendicarbonsäure-9,9-diäthylester)

Die Synthese dieses Esters wurde ausgeführt, um neben dem Diphenyl-benzyl-essigsäureester und dem Bisdiphenyl-bersteinsäureester noch ein Beispiel für die überraschende Unwirksamkeit zu geben, die beim Eintritt des Diphenylrestes in den Essigester bezüglich der Anlagerungsfähigkeit der Carbäthoxylgruppe im Gegensatz zu der enormen Wirkung auf die Enolisierbarkeit zu beobachten ist.

Die Ausbeute war nicht wesentlich verschieden, ob man (I) Natrium-diphenyl-essigester und Chlorameisensäureester aufeinander einwirken ließ oder (II) die Reaktion zwischen Diphenyl-essigester und Chlorameisensäureester durch Pyridin bewirkte.

I. Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Esterenolatlösung wurde folgendermaßen verfahren. Ein Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen wurde mit Tropftrichter und Glashahn versehen und mit 40 ccm Äther beschickt. Jetzt wurde bei geschlossenem Tropftrichter durch den Glashahn evakuiert und so die Luft durch Ätherdampf vordrängt. Darauf ließ man 22 g Chlorameisensäureester ($\frac{1}{10}$ Mol.) durch den Tropftrichter ein, ohne daß Luft Zutreten konnte und spülte mit etwas Äther nach. Nun wurde alkoholfreies Natriumäthylat, aus 2,8 g Natrium wie üblich hergestellt, mit absolutem Äther in den Tropftrichter gebracht und auf diesen ein 2. Tropftrichter aufgesetzt, durch den der erste evakuiert und luftfrei gemacht wurde. Darauf konnte die Lösung von 23,8 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Diphenyl-essigester in 30 ccm Äther durch den oberen Tropftrichter unter Vermeidung von Luftzutritt in den unteren eingelassen werden. Die hier entstandene Esterenolatlösung wurde dann bei Zimmertemperatur unter Umschütteln in den Kolben eingetropft. Nach eintägigem Stehen wurde der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisierte der Ester nach kurzem Stehen teilweise aus. Den Rest bekam man nach dem Erhitzen im Vakuum bis auf 100° durch Verrühren des Öles mit Petroläther unter Zugabe von etwas Äther. Ausbeute 40% der Theorie.

II. Zu einer Lösung von 18 g Chlorkohlensäureester (0,12 Mol.) und 15 g Diphenyl-essigester (0,06 Mol.) in 200 ccm Äther wurden 8 g Pyri-

din (0,09 Mol.) unter häufigem Umschütteln zugetropft. Dabei trat eine weiße Abscheidung und Gasentwicklung ein (CO , C_2H_4). Nach 2 Tagen wurde vom salzsauren Pyridin abfiltriert, der Äther verdampft und im Vakuum auf 80° erhitzt. Aus dem Ölrückstand kristallisierte der Ester (44% der Theorie) aber etwas unreiner.

Zur Reinigung läßt sich der Ester aus Alkohol umkristallisieren. Er hat dann den Schmp. $99,5^\circ$ (Sinterung $98,5^\circ$).

Die aus Äther-Petroläther erhaltenen ansehnlichen Krystalle wurden von Herrn Dr. Schäfer¹⁾ untersucht. Sie gehören dem monoklinen Krystallsystem an.

$\beta = 114^\circ 46'$. Achsenverhältnis: $a:b:c = 0,8224:1:0,8346$.

0,1878 g Subst.: 0,3708 g CO_2 , 0,0716 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Ber. C 78,51	H 5,85
	Gef. „ 78,49	„ 5,82 (Dr. S)

Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0,1617 g Subst.: 0,2400 g AgJ.

Ber. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	29,00	Gef. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	28,47 (Dr. S)
-------------------------------------	-------	-------------------------------------	---------------

Verselfende Titration mit 20 cem $n/10\text{-NaOH}$ in der Hitze nach Alkoholzusatz:

0,2014 g Subst. verbrauchten 12,7 $n/10\text{-NaOH}$.

Ber. Äqu.-Gew.	157	Gef. Äqu.-Gew.	155.
----------------	-----	----------------	------

Bei der Titration darf man keinen Überschuß von Säure zugeben, da sich die freie Malonsäure offenbar sofort zu Diphenyl-essigsäure und diese dann weiter zu Fluoren und Fluorenon je nach den Bedingungen in bekannter Weise zersetzt. Es war nicht möglich, die freie Malonsäure aus dem Ester durch Verseifen, sei es mit Lauge, Baryt oder mit methylalkoholischem Natrium-methylat, mit kleinem oder größerem Wasserüberschuß zu erhalten. Im 1. Fall wurde Diphenyl-essigsäure, im 2. Diphenyl-glykolsäure und Methylester erhalten und in der Hitze Soda. Die Umesterung zum Methylester durch etwas Natriummethylat in Methylalkohol ist wegen der Zersetzung des Esters zu Diphenyl-essigsäure (bzw. bei Luftzutritt zu Glykolester) ebenfalls nicht möglich.

Mit konz. Schwefelsäure tritt bei etwa 80° Lösung ein. Bis 130 bis 140° bleibt diese ungefärbt. Dann tritt zugleich mit Gasentwicklung eine ziemlich hell stahlblaue Färbung auf. Um 200° erfolgt eine Farbänderung zu schönem Grün, das weniger Blau enthält als Chromsulfatgrün. Die Farbe wird bei höherem Erhitzen noch dunkler. Dann tritt etwa bei 250° Schwefeldioxyd auf und die Farbe schlägt in dunkles rotviolett-braun um.

Eine kleine Menge des Esters ließ sich bei 13 mm und $220\text{--}222^\circ$ ohne Zersetzung destillieren. Der Rückstand war schwach gelb, zeigte aber keinen niedrigeren Schmelzpunkt.

Gegen Natriumäthylat (unter den bei den Anlagerungsversuchen üblichen Bedingungen) ist der Ester nicht beständig

¹⁾ Erscheint in der Zeitschr. f. Kristallographie 1932.

und auch nicht anlagerungsfähig. Wie bei dem Methantetracarbonsäureester tritt offenbar die Abspaltung einer Carbäthoxygruppe ein, zum größten Teil jedenfalls als Kohlensäure-diäthylester, der nachgewiesen werden konnte. Es bildet sich Natriumdiphenyl-essigester, wodurch das Natriumäthylat zum Teil in Lösung geht. Diese Reaktion braucht Zeit. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden waren 23%, nach 24 Stunden 69% in Lösung gegangen, während die Lösung durch Anlagerung nur wenige Minuten beansprucht hätte. Das ungelöste Natriumäthylat ist bei kurzer Reaktionsdauer noch rein und unverändert. Nach der langen Reaktionsdauer enthielt es Zersetzungsprodukte.

Merkwürdig war, daß die Fällung mit Kohlendioxyd aus dem Filtrat vom ungelösten Äthylat nicht reines Natriumäthylcarbonat lieferte, sondern nach der Befreiung von Estern durch Waschen mit Äther, Trocknen im Vakuum, Pulverisieren und erneutes Waschen mit Äther Salze mit etwa 28% Natrium ergab. Da diese 28% auch acidimetrisch mit Säure in der Hitze titrierbar waren, und der Gehalt über dem des Natriumäthylcarbonats liegt, kommen nur Soda oder Bicarbonat in Betracht. Deren Fällung wäre verständlich, wenn etwa Natriumdiphenyl-essigester und Natrium-diphenyl-glykolsäureester mit Kohlendioxyd zusammen Bis-diphenyl-bernsteinsäureester gäben oder aus dem Glykolsäureester der Äther entstünde. Allein weder aus Natriumdiphenyl-essigester noch aus Natrium-diphenyl-glykolsäureesterlösung, noch aus einem Gemisch beider wurde auf diese Weise ein solches Kondensationsprodukt erhalten.

Oxalmethan-tricarbonsäure-tetraäthylester¹⁾

Schon bei einer ganz kurzen Versuchsdauer (5 Minuten) erwies sich die Hälfte des angewandten Esters zersetzt, wobei offenbar der Oxalatrest abgespalten wird, wie es schon Scholl und Egerer für die Einwirkung von wäßriger Lauge und alkoholischer Äthylatlösung angeben. Ein vorheriges In-Lösunggehen trat nicht in sichtbarem Ausmaß ein. Das Verhalten des Esters wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Benzal-malonsäure-diäthylester

Bei der Behandlung des Esters mit Natriumäthylat in ätherischer Suspension in der Kälte zeigte es sich, daß auch so die schon von Liebermann²⁾ und von Claisen³⁾ unter

¹⁾ Darstellung Scholl u. Egerer, Ann. Chem. 397, 366 (1913).

²⁾ Ber. 26, 1877, 2729 (1893).

³⁾ Ann. Chem. 218, 143 (1883).

anderen Bedingungen beobachtete Addition an die Doppelbindung eintritt, wobei das Natriumsalz des 1,1-Äthoxy-phenyläthan-2,2-dicarbonsäure-diäthylesters entsteht.

Durch Einleiten von Kohlendioxyd in das ätherische Filtrat wurde festgestellt, daß kein Natriumäthylat in Lösung ging, was auf intermediäre Anlagerung an die Carbonylgruppe hätte schließen lassen. Nach 40stündigem Stehen hatte sich der Ester nahezu zu 85% umgesetzt, nach 85 Minuten schon zu 60%. Der unumgesetzte Ester wurde aus dem Ätherfiltrat zurückgewonnen, der umgesetzte durch Ansäuern des Salzes und Ausäthern als Äthoxy-benzylmalonester erhalten, der sich beim Destillieren auch im Wasserstrahlvakuum wieder zum Benzal-malonsäureester zersetzt.

Fumarsäure-diäthylester

Noch reaktionsfähiger als der Benzal-malonsäureester zeigte sich der Fumarsäureester gegen alkoholfreies Äthylat. Purdie¹⁾ hat zwar mit alkoholischem Äthylat als Produkt der Anlagerung (vermutlich an das konjugierte Doppelbindungssystem in 1,4-Stellung zum Enolat des Äthoxybernsteinsäureesters) nach dem Zersetzen mit Wasser die Äthoxybernsteinsäure bzw. ihre Ester erhalten. Mit alkoholfreiem Äthylat geht die Reaktion jedoch weiter, was verständlich ist, weil das reaktionsfähige Esterenolat hier nicht durch Alkoholyse ausgeschaltet wird. Der experimentelle Befund gibt keinen Grund zur Annahme einer Anlagerung an der Carbäthoxylgruppe.

Nach Zugabe des Esters zur ätherischen Äthylatsuspension trat bald Selbsterwärmung ein und das Äthylat ging fast vollständig in Lösung. Diese färbte sich dunkelrotbraun. Hätte die Anlagerung an der Carbäthoxylgruppe stattgefunden, dann hätte jetzt mit Kohlendioxyd sofort Natrium-äthylcarbonat ausfallen müssen. Es trat aber erst allmählich eine Fällung anderer Zusammensetzung ein, die nur 80% des angewandten Natriums enthielt. Die Farbe der ätherischen Lösung geht beim Ausschütteln in die verdünnte Sodalösung. Beim Aufarbeiten wurden aus Äther und Soda dunkelbraunrote Öle erhalten, die sich auch im Vakuum vor der Destillation zersetzten. Verseifung führte ebenfalls nur zu braunschwarzen Schmierem.

Zimtsäure-äthylester

Nach der früheren Untersuchung²⁾ reagiert der Ester bei kurzen Versuchen in keiner Weise. Im Hinblick auf die schnell

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 39, 350 (1881); 47, 857, 865 (1885).

²⁾ Ber. 59, 2529 (1926).

eintretenden Reaktionen beim Benzalmalonsäureester und Fumar-säureester war es interessant, das Verhalten bei längerer Reaktionsdauer kennenzulernen.

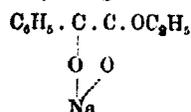
Auch bei einem 7stündigen Versuch blieben 90% des Esters in der Lösung, 83% konnten unverändert zurückgewonnen werden. Der Rest wurde nach dem Verseifen fast vollständig als Zimtsäure zurückerhalten. β -Phenyl- β -äthoxypropionsäureester ist also nicht entstanden.

III. Anlagernde Ester (α -Ketosäureester)

Untersucht wurden die Äthylester der Phenyl-glyoxylsäure (B. u. S.), Phthalonsäure (B. u. S.), Oxomalonsäure (S.) und Trimethyl-brenztraubensäure (L. u. S.).

Phenylglyoxylsäure-äthylester und Phthalonsäure-diäthylester

Bei dem Brenztraubensäureester fiel aus der Lösung der Anlagerungsverbindung mit Kohlendioxyd kein reines Natrium-äthylcarbonat aus.¹⁾ Es war zu erwarten, daß Ketosäureester ohne Wasserstoff in α -Stellung eher beständige Anlagerungsverbindungen ergeben. Deshalb wurden der Phenylglyoxylsäureester und der Phthalonsäureester untersucht. Bei beiden tritt auch zunächst Anlagerung ein, indem das in Äther suspendierte alkoholfreie Äthylat bei Zugabe des Esters in Lösung geht. Zerlegt man jetzt rasch durch Einleiten von Kohlendioxyd, so erhält man die Ester größtenteils unverändert zurück. Läßt man die Lösung aber einige Zeit unter Luftabschluß stehen, so färbt sie sich dunkel und es fallen tiefgefärbte Salze aus. Nach Aussehen und Zusammensetzung gleiche Produkte erhält man auch aus Natriumpulver und Ester unter Äther. Es wurden deshalb metallketylartige Verbindungen vermutet



wofür der Natriumgehalt etwa stimmt. Sie sollen später im Zusammenhang mit den ebenfalls intensiv gefärbten Produkten

¹⁾ Ber. 59, 2525 (1926).

aus Estern mit α, β -Doppelbindung¹⁾, die Scheibler²⁾ auch aus Metall und Ester erhielt und zunächst für Esterenolate ansah, untersucht werden. Dann soll zugleich geprüft werden, ob auch in anderen geeigneten Estern, etwa in Benzoesäureestern, das Sauerstoffatom zur Ketylbildung befähigt ist.

Phenylglyoxylsäureester³⁾

1. In die Lösung der Anlagerungsverbindung (gelöst 5 g Äthylat, angewandt 15,5 g Ester und 6 g Äthylat) wurde gleich nach der Herstellung Kohlendioxyd unter Feuchtigkeitsausschluß bis zur Sättigung eingeleitet und die Fällung abfiltriert. Aus dem Filtrat nach der Destillation zurückgehalten 11,8 g Ester. Aus dem Kohlendioxydniederschlag, der, wie die Differenz zwischen gewichtsanalytisch und maßanalytisch (heiß mit n/10-Säure) bestimmtem Natriumwert (18,4; 15,8%) zeigte, noch Ester enthielt, wurde durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Äther noch 2,3 g Ester zurückgewonnen. Esterverlust also 10%. Ein 2. Versuch verlief ebenso.

2. Die rotbraunen Produkte, die aus der sich bei Zimmertemperatur bald tiefrot färbenden Lösung beim Erwärmen oder bei mehrtägigem Stehen ausfielen, waren sehr hygroskopisch. Sie enthielten zwischen 10,1 und 11,8% Natrium (ber. für „Ketyl“ 11,4, phenylglyoxylsaurer Natrium 13,37, Anlagerungsverbindung Ester + Äthylat 9,35% Na) und entfärbten ätherische Jodlösung nicht. Dagegen ergab das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Suspension ein weißes Salz (Natriumchlorid) und eine gelbe Lösung. Bei der Destillation der letzteren wurden etwa zu einem Drittel Fraktionen aus Benzoesäure und Phenylglyoxylsäureester erhalten, der Rest war schwarzrotes zähes Harz. Es ist möglich, daß erst der Chlorwasserstoff einen Teil der Kondensation verursacht hat.

Phthalonsäure-diäthylester⁴⁾

Bei der Titration mit n/10-Lauge wird die Ketosäure-estergruppe sofort versäuft. In der Hitze wird aber auch die 2. Carbäthoxylgruppe bald vollständig gespalten, was in der Kälte einige Stunden dauert.

1. Von 1,5 g Äthylat gingen mit 6,3 g Ester 1,2 g in Lösung. Im Filtrat des Kohlendioxydniederschlags waren 3,5 g (56%) unveränderter Ester. Die Fällung (2,9 g), deren Zusammensetzung nicht geklärt wurde, enthielt 16,2% Na, von denen 10,1% in der Hitze titrierbar waren. Das entspräche 50% Natriumäthylcarbonat.

¹⁾ Ber. 59, 2529 (1926).

²⁾ Ber. 53, 388 (1920); Chem. Zentralbl. 1922, II, 1185; Ber. 55, 3921 (1922).

³⁾ Hergestellt teils aus Mandelsäure nach Acree, Am. Chem. Journ. 50, 389 (1913); Evans, a. a. O. 35, 115 (1906), teils aus Oxalesterchlorid und Benzol nach Bouveault, Bull. Soc. chim. France (3) 15, 1017 (1896).

⁴⁾ Hergestellt nach J. v. Braun, Ber. 56, 2333 (1923).

3. Bei längerer Einwirkung des Äthylates färbte sich die Lösung über olivgrün allmählich braun und es fielen braune, nach dem Trocknen im Vakuum braungelbe Produkte aus. Bei der Aufarbeitung nach 8 Stunden war $\frac{1}{2}$ des Esters unverändert geblieben. Die Fällung hatte einen Natriumgehalt von etwa 10%. Aus Natriumpulver und Ester in Äther entstand das Produkt merkwürdigerweise über Nacht, nachdem vorher nach 7 Stunden noch keine Einwirkung zu erkennen gewesen war.

Oxomalonsäure-diäthylester

Der Ester wurde nach Gilman und Johnson¹⁾ mit wasserfreiem Stickstoffdioxid aus Malonester hergestellt. Das in früheren²⁾ Vorschriften angegebene Destillieren über Phosphorperoxyd, um den Dioxymalonester in Oxoester umzuwandeln, ist außerordentlich verlustreich. Es genügt, den Ester bei 50° über Phosphorperoxyd stehen zu lassen, dann abzugießen und zu destillieren. Wir gaben von vornherein Phosphorperoxyd (nicht Natrium wie Gilman und Johnson) zum Reaktionsgemisch. Bei der Destillation blieb höher Siedendes zurück, das sich beim Versuch, es überzutreiben, explosionsartig zersetzte. Die Ausbeute an reinem Ester, der frei von Stickstoff war, mit der berechneten Wassermenge vollkommen zu Dioxymalonester erstarrte und bei der verseifenden Titration mit n/10-Lauge in der Hitze das Äquivalentgewicht 88 (ber. 87) zeigte, betrug 60%. Die Angabe von Gilman u. Johnson, daß Dioxymalonsäureester im Destillationsrückstand sei, muß irrtümlich sein, da der Dioxyster auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar ist, sondern unter Wasserabspaltung in Oxomalonester übergeht.

Da der Oxomalonester Wasser und Alkohol zweifellos an der Ketogruppe anlagert, war dies auch für Äthylat zu erwarten. Der direkte Beweis durch Überführung in den Diäthoxyester durch Umsetzung der Anlagerungsverbindung mit Äthyljodid gelang wegen der Trägheit der Reaktion nicht. Bei Eintritt der Reaktion an der Carbäthoxylgruppe hätte die Möglichkeit der Anlagerung von 2 Mol. bestanden. Mit frisch hergestelltem, reinem Ester ging aber nur wenig mehr als 1 Mol. (1,15) in Lösung.

Trotzdem ist wohl in der ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung mit dem Äthylat an der Ketogruppe und der Anlagerungsverbindung der Carbäthoxylgruppe vorhanden. Wir schließen das aus folgendem: fügt man Oxomalonsäure-diäthylester zu alkoholfreiem Natriummethylat in Äther, dann bildet sich sehr schnell die in diesem Fall ätherunlösliche Anlagerungs-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3341 (1928).

²⁾ Curtiss, Journ. Amer. chem. Soc. 33, 396 (1911).

verbindung. Die Analyse ergab den richtigen Natriumwert, es hatte vollkommene Umsetzung stattgefunden. Nun wurde die Verbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in Natrium-methylcarbonat und Ester zerlegt. Säße das Methylat nur an der Ketogruppe, dann wäre keine Gelegenheit zur Umesterung gegeben, denn Äthoxyl und Methoxyl werden an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen nicht die Plätze vertauschen. Tatsächlich war aber nach dem Verseifen des Esters Methylalkohol leicht nachzuweisen (Probe mit Kupferspirale, konz. Schwefelsäure und Morphinchlorhydrat).

Das wie erwähnt ätherlösliche Reaktionsprodukt aus Ester und Äthylat im Molverhältnis 1:1 erhält man durch Abdampfen der ätherischen, goldgelben Lösung im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß als schaumig erstarrte, goldgelbe, blättrige Masse vom berechneten Natriumgehalt. Mit Äther ist es auch nach einem Tag wieder fast vollständig in Lösung zu bringen. Durch Zerlegen der frischen Lösung mit Kohlendioxyd bekommt man 70—80% des Esters unverändert zurück. Kaum 1% eines roten Öles ist entstanden. Der übrige Ester ist in der Kohlensäurefällung in nicht näher untersuchter Form gebunden.

Trimethyl-brenztraubensäure-äthylester¹⁾

Nach den beim Phenylglyoxylsäureester gemachten Erfahrungen war es nicht mehr verwunderlich, daß auch dieser Ester trotz der Entfernung aller Wasserstoffatome aus der Nachbarschaft der Ketogruppe gegen Natriumäthylat sehr labil ist, und daß die Hoffnung, hier eine stabilere Anlagerungsverbindung als beim Brenztraubensäureester zu erhalten, fehl schlug.

Selbst bei sofortiger Zerlegung der sich schnell tiefrot färbenden Lösung des Anlagerungsproduktes mit Kohlendioxyd oder Schwefelkohlenstoff konnten nur 40% des Esters unverändert wiedergewonnen werden. 20% waren in ein rotes Harz verwandelt, der Rest war in der Kohlensäurefällung gebunden, wahrscheinlich schon hoch kondensiert. Durch Ansäuern und Ausäthern wurde ein zähes, rotes, saures Öl erhalten.

Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum bleibt eine schaumig erstarrte, rotbraune, feste Masse zurück, die zwar nur wenig Natrium mehr als berechnet enthält, aber nicht als Anlagerungsverbindung anzusehen ist, da sie nicht einfach wieder in Ester und Äthylat zu zerlegen ist.

¹⁾ Hergestellt nach Glücksmann, Monatsh. Chem. 10, 771 (1889).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn,
anorgan. Abteilung

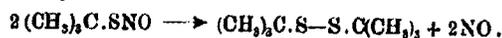
Über die thermische Dissoziation der Alkylthionitrite

III. Mitteilung über Thionitrite¹⁾

Von Heinrich Rheinboldt und Friedrich Mott

(Eingegangen am 5. März 1932)

In der letzten Mitteilung über Thionitrite hatten wir wahrscheinlich gemacht, daß Triphenylmethylthionitrit $(C_6H_5)_3C.SNO$ bei der thermischen Zersetzung Stickoxyd abspaltet unter Bildung von Triphenylmethyl-disulfid. Wir hatten in Aussicht gestellt, die thermische Dissoziation der tert. Alkylthionitrite beim tert. Butylthionitrit erneut zu untersuchen. Nachdem uns dieses nunmehr in beliebiger Menge zugänglich geworden ist, haben wir die Absicht ausgeführt, mit dem Ergebnis, daß tert. Butylthionitrit thermisch dissoziiert entsprechend der Reaktionsgleichung:



Wir dürfen nunmehr wohl verallgemeinern, daß die Nitrosylderivate tert. Mercaptane sich bei der thermischen Dissoziation genau so verhalten wie die sekundärer und primärer Mercaptane, bei deren Zerfall Disulfide und Stickoxyd entstehen.²⁾

Tert. Butylthionitrit besitzt nicht die enorme Sauerstoffempfindlichkeit, die von Lecher und Siefken³⁾ beim Nitrosyl-äthylmercaptid festgestellt wurde.

¹⁾ I. Mitteilung: Ber. 59, 1311 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, II, 373. — II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 190, 133 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 217.

²⁾ H. Rheinboldt, Ber. 59, 1311 (1926); H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 1319 (1926).

³⁾ H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 1316, 1320 (1926).

Beschreibung der Versuche

Reines tert. Butyl-thionitrit¹⁾ wurde in mehreren Versuchen zu je 1,5–2 g in einem Reagenzglas mit aufgesetztem Kühler unter trockenem Kohlendioxyd auf 95–98° erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten setzte eine lebhaftere Entwicklung von Gasen ein, die durch einen mäßigen Kohlendioxydstrom beständig fortgeführt und als Stickoxyd identifiziert wurden. Nach 35 Minuten war das tieffarbige Thionitrit bis auf eine minimale Grünfärbung entfärbt. Das Zersetzungsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. In dem Waschwasser ließ sich weder die Sulfinsäure, noch die Sulfonsäure nachweisen.²⁾ Das aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung isolierte Produkt besaß einen Siedepunkt von 74° bei 12 mm Hg. Derselbe Verlauf der thermischen Zersetzung zeigte sich bei allen unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen.

Das Zersetzungsprodukt besitzt den typischen Geruch des reinen tert. Butyl-disulfids.²⁾

0,1109 g Subst.: 0,2910 g BaSO₄. — 0,8235 g Subst. in 17,15 g Benzol gaben eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,558°.

C ₈ H ₁₆ S ₂ (178,28)	Ber. S 35,97	Mol.-Gew. 178,3
	Gef. „ 36,04	„ 179,8

1,526 g des Zersetzungsproduktes wurden in siedender methylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde ausgeäthert und aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung durch Zugabe einer konz. methylalkoholischen Lösung von Quecksilbercyanid das Mercaptid ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther resultierten 2,90 g tert. Butylquecksilbermercaptid (Schmp. 159°) anstatt 3,24 g, entsprechend 89,5% d. Th. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform und Mischschmp. 160°.

Wird die thermische Zersetzung des Thionitrits nicht unter Abschluß von Luft vorgenommen, so liefert sie dasselbe Er-

¹⁾ Dargestellt aus dem Hg-mercaptid mit Nitrosylchlorid, vgl. dies. Journ. [2] 130, 138 (1931).

²⁾ Über diese Verbindungen wird in Kürze in diesem Journal berichtet werden.

gebnis; auch in diesem Falle entstehen keine sauerstoffhaltigen Oxydationsprodukte.

Auch beim Erhitzen von Lösungen des Thionitrits nimmt die Zersetzung denselben Verlauf. Eine Lösung von 3 g Thionitrit in 6 g Hexahydrotoluol (Sdp. 101°) wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon kurz vor Beginn des Siedens der Lösung setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein und aus dem Kühler entwich Stickstoffdioxyd. Nach 8 Minuten war die Farbe der Lösung nur noch schwach grünstichig. Nach 10 Min. wurde der Versuch unterbrochen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei gewöhnlichem Druck wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, er ging restlos bei 15 mm Hg zwischen 77—78° über. Das Destillationsprodukt besaß neben dem typischen Geruch des Disulfids einen ganz schwach stechenden Beigeruch.

Die freiwillige, langsam verlaufende Zersetzung des Thionitrits bei Luftzutritt nimmt offenbar einen andersartigen Verlauf. Hierbei entsteht ein äußerst stechend riechendes farbloses Öl neben einer geringen Menge farbloser Krystalle. Dieser Reaktionsverlauf wird weiter verfolgt werden.

Lecher und Siefken¹⁾ beschreiben, daß Nitrosyl-äthylmercaptid mit Sauerstoffgas, wenn man es in dieses eintropft, unter Entfärbung und Stickstoffdioxydentwicklung so lebhaft reagiert, daß es dabei zu leichten Explosionen kommen kann; als Oxydationsprodukt wurde Äthansulfonsäure nachgewiesen. Tert. Butyl-thionitrit reagiert unter denselben Versuchsbedingungen nicht mit Sauerstoff, selbst beim Durchleiten eines trockenen Sauerstoffstromes durch das auf 0° gekühlte Thionitrit ist eine Reaktion (Entwicklung von Stickstoffdioxyd) nicht zu beobachten.

¹⁾ H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 1321 (1926).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure

Von Heinrich Berger

(Eingegangen am 12. März 1932)

Über die Abietinsäure gibt es eine umfangreiche Literatur. Eine zusammenfassende Übersicht bis 1921 gab A. Virtanen.¹⁾ Danach erschien noch das Buch von H. Wolff: „Die natürlichen Harze“²⁾ und das Werk von O. Aschan: „Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten“³⁾, in welchen die Literatursammlung bis 1929 fortgeführt wird. — Aber trotz aller aufgewandten Arbeit bietet die Abietinsäure noch manches ungelöste Rätsel, wenn auch die Grundzüge ihrer Struktur bekannt sind.

Im folgenden berichte ich über zwei Kohlenwasserstoffe, die beim Abbau der Abietinsäure entstehen. Wenn man abietinsaures Natrium mit etwas Ätznatron versetzt und dann trocken destilliert, erhält man ein Öl, das bald erstarrt.⁴⁾

Die Reaktion wurde erstmalig von Herrn Dr. Pelzer und Gutensohn⁵⁾ ausgeführt, die aus dem Destillationsprodukt einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$ vom Schmp. 104° erhielten. Für die Überlassung des Arbeitsgebietes sowie für die Beschaffung des Ausgangsmaterials möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. Pelzer bestens danken.

Die genauere Untersuchung des Destillationsproduktes ergab, daß zwei feste Kohlenwasserstoffe entstanden waren,

¹⁾ Ann. Chem. 424, 150 (1921).

²⁾ Stuttgart, Wissensch. Verl.-Gesellschaft (1928).

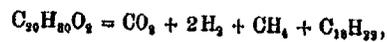
³⁾ W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig (1929).

⁴⁾ Über Reinigung, Oxydation und sonstige Abbauversuche siehe meine Dissertation Köln 1928, Druck von R. Noske, Borna-Leipzig.

⁵⁾ Dissertation München, Techn. Hochschule 1922, ungedruckt.

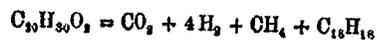
deren Trennung im praktischen Teil beschrieben ist. Neben den festen Produkten entsteht noch eine Reihe flüssiger und gasförmiger Produkte, während der Retortenrückstand eine dunkle Masse bildet, die hauptsächlich aus Soda besteht.

Das Gas enthält vor allem Methan und Wasserstoff, jedoch läßt sich kein festes Volumverhältnis der beiden Gase zueinander feststellen. Da dem einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° auf Grund mehrerer sorgfältiger Analysen und der Molekulargewichtsbestimmungen die empirische Formel $C_{18}H_{22}$ zukommt, läßt sich die Bildung des Methans und des Wasserstoffs durch folgende Gleichung erklären:

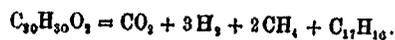


demnach müßten zwei Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Methan entstehen. Tatsächlich zeigt ja auch die erste der im experimentellen Teil angeführten Gasanalysen, die an einem bei niedriger Temperatur gewonnenen Gase ausgeführt wurde, einigermaßen darauf stimmende Werte. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{22}$ ist bei niedriger Temperatur am besten.

Wie die beiden anderen Analysen zeigen, steigt der Methangehalt mit der Temperatur. Dies läßt sich nur durch eine weitergehende Zersetzung des Reaktionsgemisches erklären, denn bei der Bildung von Reten nach der Gleichung



müßte mehr Wasserstoff entstehen. Wie ich später zeigen werde, kommt auch noch folgende Bildungsgleichung in Frage:



Dabei müßte dann ein Isopropylphenanthren entstehen. Das Volumverhältnis von Wasserstoff zu Methan ist bei dieser Gleichung $1\frac{1}{2} : 1$.

In Wirklichkeit laufen bei der thermischen Zersetzung des Natriumsalzes wohl mehrere Reaktionen nebeneinander, wie ja auch das stärkere Auftreten von Ölen bei höherer Temperatur zeigt. Im Retortenrückstand sind immer kohlige Massen vorhanden.

Wie schon oben erwähnt, ließen sich aus dem Destillat des abietinsauren Natriums zwei feste Kohlenwasserstoffe ge-

10
11
8
C
11
C
n
1
1
5
e
n
t

winnen. Der in Alkohol schwerer lösliche hatte zuletzt konstant den Schmp. 104° und kristallisierte in spitzen Nadeln. Ihm kommt die empirische Formel $C_{18}H_{22}$ zu. Bemerkenswert ist übrigens, daß die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol im Gegensatz zu der in Eisessig einen abnormen Wert gab. Die Ursache dieser eigenartigen Erscheinung konnte nicht ermittelt werden. Nach der Formel könnte es sich also um ein Tetrahydroreten handeln. Nun haben Bamberger und Lodter¹⁾ und später Virtanen²⁾ aus Reten durch Reduktion ein Tetrahydroreten erhalten, das aber flüssig ist. Der Unterschied zwischen diesem und dem neuen Kohlenwasserstoff kann verschiedene Ursachen haben. Bei dem neuen Kohlenwasserstoff könnten die vier Wasserstoffatome auf zwei Kerne verteilt sein. Dann wäre der feste Zustand der Verbindung einigermaßen erklärlich. Das synthetische Tetrahydroreten dürfte dagegen die vier Wasserstoffatome an nur einem Kerne enthalten, da ja allgemein bei der Hydrierung mehrkerniger Verbindungen zunächst nur ein Kern hydriert wird. Eine Konstitutionsformel für ihr Tetrahydroreten geben Bamberger und Virtanen nicht an. Ein zweiter Grund für den festen Zustand ist sicher die optische Aktivität des Kohlenwasserstoffs. Diese wurde zu etwa +106° bestimmt. Ein ähnliches Beispiel liegt auch bei dem natürlichen Fichtelit vor, der fest ist (Schmp. 46°), obwohl es sich hier um ein Perhydroreten handelt. Das synthetische Perhydroreten von Ipatiev³⁾ und Virtanen⁴⁾ ist dagegen wieder flüssig.

Versuche, durch oxydativen Abbau in die Konstitution des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 104° einzudringen, hatten kein Ergebnis. Es gelang lediglich durch Destillation mit Schwefel daraus Reten zu gewinnen.

Ich wollte nun umgekehrt versuchen, durch Synthese zu einem festen Tetrahydroreten zu gelangen. Ich versuchte die Hydrierung des Retens zunächst mit Palladium, das auf Bariumsulfat niedergeschlagen war. Dabei trat jedoch keine Wasser-

¹⁾ Ber. 20, 3076 (1887).

²⁾ Ber. 53, 1884 (1920).

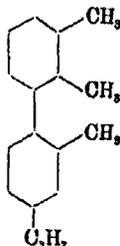
³⁾ Ber. 42, 2092 (1909).

⁴⁾ Ber. 53, 1886 (1920).

stoffaufnahme ein. Woran das liegt, ist nicht geklärt. Sabatier¹⁾ macht in seinem Buche „Die Katalyse“ die Bemerkung, daß Palladium im allgemeinen die Reduktion aromatischer Kerne nicht gestattet; Phenanthren dagegen ließe sich bei 5 g Mohr auf 10 g Kohlenwasserstoff in Tetrahydrophenanthren überführen.

Aber auch mit Platin als Katalysator hatte ich keinen Erfolg. Daß das von mir verwandte Reten vielleicht Spuren eines Katalysatorgiftes enthielt, ist möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich.

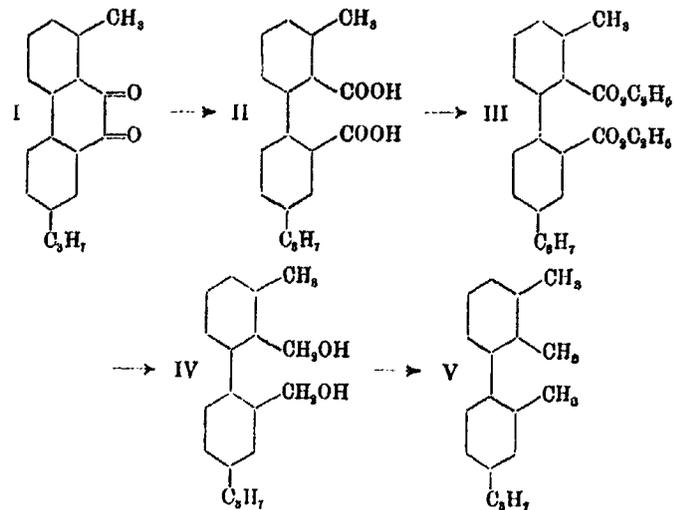
Außer der Tetrahydroretenformel liegt noch eine andere für den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° nahe, nämlich folgende:



also ein 2,3,2'-Trimethyl-4'-isopropyl-diphenyl. Um zu entscheiden, welche Struktur der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 104° besitzt, versuchte ich, dieses Diphenylderivat synthetisch darzustellen. Synthesen nach Ullmann über die Jodderivate des Xylols und Cymols erschienen ziemlich aussichtslos. Doch gelang es Späth und Gibian²⁾ asymmetrische Diphenylderivate nach der Ullmannschen Methode zu erhalten. Ich versuchte daher das 2,3,2'-Trimethyl-4'-isopropyl-diphenyl so darzustellen. Über meine Erfahrungen dabei soll nach Abschluß der Versuche berichtet werden. Inzwischen versuchte ich einen anderen Weg. Das Retenchinon (I) sollte zur Retendiphensäure (II) aufgespalten werden; deren Ester (III) sollte dann nach Bouveault reduziert und das Retendipheniol (IV) mit Phosphorpentachlorid in den zugehörigen Kohlenwasserstoff (V) umgewandelt werden:

¹⁾ Die Katalyse S. 167 (1927). Akad. Verlagsgesellschaft.

²⁾ Monatsh. 55, 344 (1930).



Diese Reaktionsfolge ließ sich jedoch nicht durchführen. Die Retendiphensäure wird nämlich im Gegensatz zu Diphensäure schmierig, auch wenn man versucht, sie auf Umwegen zu erhalten. Es soll jedoch noch versucht werden, ob die Reaktion sich nicht ermöglichen läßt, wenn man das wasserlösliche Natriumsalz, ohne die Säure vorher zu isolieren, verestert.

Neuerdings ist es H. P. Fogelberg¹⁾ gelungen, Retendiphensäure kristallisiert zu erhalten. Ich arbeitete seine Angaben nach, es gelang mir aber ebensowenig wie ihm, kristallisierte Ester zu gewinnen. Auch war die Ausbeute an Diester so gering, daß die Methode präparativ nicht in Frage kommt.

Dem zweiten der isolierten Kohlenwasserstoffe (Schmelzpunkt 86°) ließ sich eine empirische Formel mit Sicherheit nicht zuerteilen. Sowohl die Analysen wie auch die Molekulargewichtsbestimmungen gaben keine eindeutigen Werte. Es kommt danach sowohl Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ als auch Isopropylphenanthren $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ in Frage. Das Auftreten dieser beiden Kohlenwasserstoffe ist nach den oben angegebenen Bildungsgleichungen verständlich. Die größere Wahrscheinlichkeit spricht für Reten.

¹⁾ Chem. Zentrabl. 1927, II, 2300.

Dieses ist schon vielfach aus Abietinsäure erhalten worden. Man will das so erklären, daß eine an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzende Methylgruppe abgespalten wird. Ruzicka¹⁾ führt dafür als Beweis die Dehydrierung von Ionen an, wobei nur 1,6-Dimethylnaphthalin entsteht. Für Reten spricht ferner auch die Beobachtung Madinaveitias²⁾, der Abietinsäure mit Kupfer zu Reten dehydrierte. Da die Hauptmenge der Abietinsäure von mir aus einer Kupferretorte destilliert wurde, könnte das Auftreten des Retens durch diese Nebenreaktion bewirkt sein.

Gegen Reten spricht allerdings der niedrige Schmelzpunkt von 88°. Durch Umkrystallisieren ging er zwar langsam in die Höhe. Ob man aber die für reines Reten geforderten 98° erreichen wird, steht dahin, da wegen Substanzmangel dieser Versuch nicht gemacht werden konnte.

Der Kohlenwasserstoff gab mit Chromsäure gekocht ein schön krystallisiertes rotes Chinon. Leider ließen auch hier die Analysenzahlen die Entscheidung zwischen Isopropylphenanthrenchinon und Retenchinon offen. Der Schmelzpunkt des neuen Chinons ist 195°, der des Retenchinons 197°, der Schmelzpunkt des Gemisches beider Substanzen 187°. Mit *o*-Phenylendiamin kondensiert erhielt ich ein Chinoxalin vom Schmp. 163°, der Mischschmelzpunkt mit Retenchinnoxalin lag bei 163°, während reines Retenchinnoxalin bei 164° schmilzt.

Mit Salpetersäure lieferte der Kohlenwasserstoff keine krystallisierten Derivate. Durch Destillation mit Schwefel wurde er unverändert zurückerhalten. Auf Grund der analytischen Daten konnte man also keine Entscheidung für die eine oder andere Formel treffen. Es blieb der Weg der Synthese offen, um so ein Vergleichspräparat zu erhalten. Ich versuchte deshalb Isopropylphenanthren synthetisch zu gewinnen. Die Isopropylgruppe steht im Reten in 7-Stellung. Bei der direkten Bromierung des Phenanthrens gelingt es nun nicht, ein 7- oder das damit identische 2-Bromphenanthren zu erhalten. Dagegen stellten J. Schmidt und Junghans³⁾ ein

¹⁾ Helv. chim. Acta 10, 915 (1927).

²⁾ Anal. de la Soc. Españ. de fis. y quim. 20, 185 (1922).

³⁾ Ber. 37, 3558 (1904).

2-Bromphenanthrenchinon her. Ich versuchte deshalb, dieses mit Isopropylbromid nach Fittig umzusetzen. Das gelang leider nicht. Als ich nun das 2-Bromphenanthrenchinon mit Isopropylbromid und Kupfer im Bombenrohr nach Ullmann erhitzte, entstanden dunkle Schmierer, die mit Eisessig angerieben fest wurden, aber nicht krystallisierten und sicher kein Isopropylphenanthrenchinon darstellten.

Auch die Wernersche Methode¹⁾ zur Darstellung eines 2-Aminophenanthrens ließ sich präparativ nicht verwerten. Es blieb daher noch die Pschorrsche Synthese von Phenanthrenderivaten offen. Pschorr²⁾ kondensierte Phenyllessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd zur α -Phenyl-o-nitrozimtsäure. Diese lieferte nach der Reduktion und Diazotierung Phenanthrencarbonsäure, welche beim Erhitzen die Carboxylgruppe abspaltete. Durch Anwendung von substituierten Phenyllessigsäuren und Nitrobenzaldehyden konnte er eine Reihe substituierter Phenanthrene darstellen. In neuerer Zeit wurde diese Synthese von Nylén³⁾ wiederholt und verbessert. Es gelang ihm jedoch nicht, das 3-Bromphenanthren mit befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Zuletzt hat P. Pfeiffer⁴⁾ mit verschiedenen Mitarbeitern substituierte Phenylzimtsäuren dargestellt und ihre Trennung in Cis- und Transisomere beschrieben.

Zur Synthese des von mir benötigten 2-Bromphenanthrens ging ich von der m-Bromphenyllessigsäure aus. m-Brombenzoesäure (Methode von Wheeler und Mc. Farland⁵⁾) wurde nach Mettler in den m-Brombenzylalkohol verwandelt und dieser dann nach Frantzen und Rosenberg in das Chlorid übergeführt. Bis dahin war die Ausbeute gut. Die Darstellung des Cyanids und die Verseifung wurden in einer Operation durchgeführt. Bei der Verseifung traten immer größere Mengen Schmierer auf, so daß die Ausbeute an reiner m-Bromphenyllessigsäure nur 35% betrug. Diese Säure wurde erstmalig von Gabriel⁶⁾ beschrieben. Das Chlorid wurde in ebenso

¹⁾ Ann. Chem. 321, 818 (1902).

²⁾ Ber. 20, 497 (1896).

³⁾ Ber. 53, 163 (1920).

⁴⁾ Ann. Chem. 465, 29 (1928).

⁵⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 364 (1897).

⁶⁾ Ber. 15, 841 (1882).

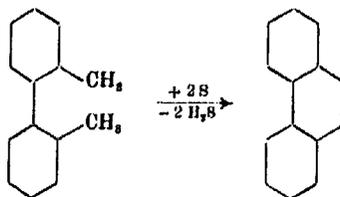
guter Ausbeute und wohl noch schneller aus *m*-Bromtoluol durch Chlorieren gewonnen.

Die *m*-Bromphenylessigsäure wurde nun mit *o*-Nitrobenzaldehyd zu α -*m*-Bromphenyl-*o*-nitrozimtsäure kondensiert. Es gelang mir, die *Cis*- und *Trans*form zu isolieren. Die *trans*-Nitrosäure wurde mit Eisensulfat und Ammoniak in die Aminosäure umgewandelt. Wie andere Bearbeiter in ähnlichen Fällen sah auch ich eine gelbe und eine farblose Form, die sich lediglich durch die Löslichkeit unterschieden. Die Aminosäure wurde dann in die Diazoverbindung übergeführt und der Ringschluß zur Bromphenanthrencarbonsäure mit Kupferpulver bewirkt. Wie Fr. Meyer und Ballé¹⁾ gezeigt haben, können sich dabei immer dann zwei Isomere bilden, wenn der Ring, der die Nitrogruppe nicht trägt, in *m*-Stellung substituiert ist. Ich hatte aber gehofft, daß sich bei diesem Ringschluß vornehmlich die 2-Bromphenanthrencarbonsäure bilden würde, oder doch wenigstens, daß das Gemisch der Isomeren sich leicht trennen ließe.

Dies gelang aber nicht. Ein Versuch, aus diesem Gemisch der Carbonsäuren die Carboxylgruppe abzuspalten, gelang ebensowenig. Die Synthese des 2-Bromphenanthrens ist also gescheitert. Aus dem 2-Bromphenanthren wollte ich dann nach Fittig mit Isopropylbromid das Isopropylphenanthren gewinnen.

Oben habe ich angedeutet, daß für den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° außer der Tetrahydroretenformel noch die Trimethyl-isopropyl-diphenylformel in Frage kommt. Der Kohlenwasserstoff 104° gibt nun bei der Schwefelschmelze Reten. Wenn es auch nicht möglich war, zum Vergleich das Trimethyl-isopropyl-diphenyl synthetisch herzustellen und dieses der Schwefelschmelze zu unterwerfen, so konnte man doch eine analoge Reaktion gewissermaßen als Modellversuch studieren. Zu diesem Zwecke stellte ich mir *o,o'*-Ditolyl her. Dieses wurde dann der Einwirkung von Schwefel bei 250° unterworfen. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß schon bei dieser niedrigen Temperatur Ringschluß zum Phenanthren eintritt:

¹⁾ Ann. Chem. 403, 169 (1914).



Daß *o,o'*-Ditolyl beim Durchleiten durch glühende Röhren Phenanthren gibt, war bekannt. Der Ringschluß mittels Schwefel bei so niedriger Temperatur ist um so bemerkenswerter, als bei Dehydrierungen mit Schwefel Ringschlüssen noch nicht beobachtet worden sind. Bei Dehydrierungen mit Schwefel, bei denen Ringschlüsse möglich sind, muß also das Ausbleiben eines Ringschlusses durch Bestimmung der Molekularrefraktion oder anderer physikalischer Konstanten ausdrücklich bewiesen werden.

Durch die Bildung von Phenanthren aus *o,o'*-Ditolyl mittels Schwefel ist das Vorkommen des Phenanthrenskeletts in der Abietinsäure wieder etwas unsicher geworden, aber ich möchte mich dennoch dafür aussprechen. Wie Diels und Karstens¹⁾ nämlich gezeigt haben, erhält man aus Abietinsäure auch bei der Dehydrierung mit Selen Reten. Das *o,o'*-Ditolyl dagegen gab bei 25stündigem Erhitzen mit Selen kein Phenanthren. Man darf also doch wohl mit einiger Sicherheit annehmen, daß in der Abietinsäure der Phenanthrenkern vorgebildet ist, so daß schon die schwächere Dehydrierungsfähigkeit des Selen ausreicht, aus Abietinsäure Reten entstehen zu lassen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Darapsky für sein stetes Interesse und rege Förderung dieser Arbeit auch hier bestens zu danken.

Experimenteller Teil

Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Abietinsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Ätznatron

30 g reine Abietinsäure wurden in 60 g Alkohol heiß gelöst. Nach dem Erkalten wurden 10 g reines Ätznatron in 12 cm Wasser zugegeben. Darauf wurde auf dem Wasserbad Alkohol und Wasser im Vakuum abdestilliert. Der

¹⁾ Ber. 60, 2323 (1927).

Kolbeninhalt wurde gepulvert, in einen Säbelkolben gefüllt und in einem Bad von Eisenspänen erhitzt. Alsdann wurde bei gutem Vakuum destilliert. Die Masse schmolz bei 180°. Bei 240° begann ein hellgelbes, balderstarrendes Öl überzugehen. Bei 280° war die Destillation beendet. Die Ausbeute war gering, sie betrug noch nicht 30% der Theorie. Die Glaskolben gingen jedesmal entzwei.

Ich nahm daher zu den folgenden Versuchen eine Kupferretorte von $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt. Die Dichtung geschah durch zwölf starke Mutterschrauben mit Asbestring als Zwischenlage. Als Dichtungsmittel diente das aus der Autoschlosserei bekannte Rabensilberfett (Graphit und Staufferfett).

Bei der Destillation entwickelten sich große Mengen von Gasen. Die kleinen Wasserstrahlpumpen können das Vakuum nicht lange aufrechterhalten. Ich schaltete daher große Gefäße vor, um dadurch gewissermaßen ein Vorratsvakuum zu schaffen. Bei späteren Versuchen stellte ich nicht erst das oben beschriebene Gemisch dar, sondern destillierte einfach ein gut gepulvertes Gemenge von Kolophonium mit festem Ätznatron. Statt Ätznatron kann auch unbeschadet der Ausbeute Ätzkali genommen werden.

Um über die Natur der Gase Aufschluß zu erhalten, fing ich einen Teil über mit Kochsalz gesättigtem Wasser auf. Das Erhitzen des Natriumsalzes wurde dabei nicht im Vakuum, jedoch bei niedriger Temperatur (etwa 200°) vorgenommen.

Die Analyse des Gases ergab:	C ₂ H ₄	—
	O ₂	—
	CO	0,7
	H ₂	69,0
	CH ₄	30,2
		<hr/> 99,9

Dies entspricht ungefähr einem Verhältnis von Wasserstoff zu Methan wie 2 : 1.

Die Analyse der bei höherer Temperatur (etwa 250°) entstandenen Gase ergab:

CO : 0,7 H₂ : 58,1 CH₄ : 40,2%

Eine dritte Analyse der bei noch höherer Temperatur gewonnenen Gase ergab (300°):

CO : 0,9 H₂ : 52,2 CH₄ : 47,2%

Die Methanausbeute steigt demnach mit höherer Temperatur.

Das feste bzw. halbfeste Destillationsprodukt wurde auf folgende Weise weiterverarbeitet:

Der krystallisierte Anteil wurde durch Abnutschen auf einer Jenaer Glasfritte vom Öle getrennt. Um den Rest des Öles zu entfernen, wurde die Masse auf Tonteller gestrichen. Nach etwa 2 Stunden wurde der Rückstand in wenig Äthylalkohol gelöst und filtriert. In dem Filtrat begann die Krystallisation sofort. Die Krystalle wurden rasch abgesaugt. Sie schmelzen bei 99° und bilden spitze Nadelchen. Nach einiger Zeit krystallisierten aus der Lösung Blättchen vom Schmelzpunkt 82°, die allerdings durch die Nadelchen noch stark verunreinigt waren. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation ließen sich beide Krystallsorten ziemlich trennen. Die Nadelchen zeigten jetzt konstant den Schmp. 104°. Die Analysen stimmen recht genau auf einen Körper von der Formel $C_{18}H_{22}$.

0,2460, 0,2352 g Subst.:	0,8193, 0,7813 g CO_2 ,	0,2081, 0,1956 g H_2O .
$C_{18}H_{22}$ (238,17)	Ber. C 90,69	H 9,30
	Gef. „ 90,89, 90,58	„ 9,46, 9,29

Molekulargewichtsbestimmungen:

0,1000, 0,1000 g Subst. in 39,10, 40,20 g Eisessig gelöst gaben eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,433, 0,402°.

$C_{18}H_{22}$	Ber. 238,17	Gef. 230, 241
----------------	-------------	---------------

Merkwürdigerweise gaben Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunkterniedrigung in Benzol im Gegensatz zu denen in Eisessig ganz abnorme Werte.

Drehungsvermögen des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 104°.

0,2984 g Kohlenwasserstoff zeigten in 50 ccm Methylalkohol ein α von 0,625°, also $[\alpha]_D^{20} = +106^\circ$.

Die Blättchen hatten nach fünfmaligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 86°. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurde die Reinigung nicht weitergetrieben, doch zeigte sich später, daß der Körper noch nicht ganz rein war. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen gaben Zahlen, aus denen sich eine bestimmte empirische Formel leider nicht mit Sicherheit ableiten läßt:

0,2646, 0,2640 g Subst.: 0,8982, 0,8952 g CO₂, 0,1773, 0,1753 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₆ (221,12)	C ₁₈ H ₁₆ (234,14)	
Ber. C 92,69	C 92,27	Gef. C 92,58, 92,48
H 7,31	H 7,74	H 7,49, 7,48

Molekulargewichtsbestimmungen:

0,1000, 0,1523 g Subst. in 29,50, 35,40 g Benzol gelöst gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,755, 1,000°.

Ber. C ₁₇ H ₁₆ 221,1	C ₁₈ H ₁₆ 234,1	Gef. 229, 219,4
--	---------------------------------------	-----------------

Die bei den einzelnen Destillationen erhaltenen öligen Anteile wurden vereinigt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Es gelang aber nicht trotz zahlreicher Versuche auch nur einigermaßen konstant siedende Anteile zu gewinnen. Aus den Anteilen vom Siedepunkt über 195° kristallisierte nach längerem Stehen noch eine geringe Menge der beschriebenen Kohlenwasserstoffe aus.

Umwandlung des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 104° in Reten durch Erhitzen mit Schwefel

3 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° wurden mit 1,5 g gepulvertem Schwefel in einem Fraktionierkölbchen erhitzt.

Ich folgte dabei der Vorschrift Virtanens.¹⁾ Es bildete sich Reten. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol zeigte es den richtigen Schmelzpunkt von 98°. Auch das daraus dargestellte Pikrat und das Chinon hatten den richtigen Schmelzpunkt von 123 bzw. 198°.

Oxydationsversuche mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104°

3 g Kohlenwasserstoff wurden mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht. Er wurde dabei nicht verändert.

1 g Kohlenwasserstoff wurde mit 1 g Chromsäureanhydrid in 10 ccm Eisessig gekocht. Die Lösung färbte sich dabei grün, doch kristallisierte selbst nach wochenlangem Stehen nichts aus. Durch Eingießen in Wasser konnte ich einen Teil des Kohlenwasserstoffs wiedergewinnen. Durch mehr Chromsäureanhydrid wurde der Kohlenwasserstoff weitgehend verbrannt.

Versuche zur Hydrierung von Reten

Reten (E. de Haen) wurde fünfmal aus Alkohol und dann zweimal aus Eisessig umkristallisiert. 2 g der so gereinigten Substanz wurde in 30 ccm Eisessig gelöst, mit $\frac{1}{2}$ g Palladium, das auf Bariumsulfat niedergeschlagen war, als Katalysator versetzt und unter Schütteln

¹⁾ Ann. Chem. 424, 199 (1921).

Wasserstoff mit $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Überdruck eingeleitet. Das Reten ließ sich auf diese Weise nicht hydrieren.

2 g reines Reten werden mit $\frac{1}{2}$ g Platinmohr nach Willstätter¹⁾ in 30 ccm Eisessig gelöst und Wasserstoff mit $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Überdruck unter Schütteln eingeleitet. Es wurden nur unbedeutende Mengen Wasserstoff aufgenommen. Vielleicht war das Reten für die gegen Vergiftung so empfindliche katalytische Hydrierung doch noch nicht rein genug.

Oxydationsversuche mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86°

In einem Kolben wurde 1 g Kohlenwasserstoff mit Wasser, Permanganat und verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der Kohlenwasserstoff wurde unverändert zurückgewonnen. Es trat nur ein schwacher Geruch nach Buttersäure auf.

1 g Kohlenwasserstoff wurde mit 5 g Kaliumbichromat, 50 ccm Wasser und 25 g konz. Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit roch wieder nach Buttersäure. Neben unverändertem Kohlenwasserstoff fand sich am Boden des Kolbens ein rotes Pulver. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigte es den Schmp. 195°. Er kristallisierte in roten Nadeln. Die Mischung mit Retenchinon hatte den Schmp. 187°.

Beim nächsten Versuch wurden 4 g Kohlenwasserstoff mit wäßriger Chromsäure gekocht. Es trat keine Veränderung ein.

Ich löste nunmehr den Kohlenwasserstoff in Eisessig und kochte am Rückflußkühler mit der zweieinhalbfachen Menge Chromsäureanhydrid. Aus 4 g Kohlenwasserstoff entstanden so 1,2 g des roten Körpers.

0,1640, 0,1884 g Subst.: 0,4910, 0,5491 g CO₂, 0,0889, 0,0965 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₆ O ₂ (247,11)	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (261,12)	
Ber. C 81,57	C 81,78	Gef. C 81,65, 81,66
H 5,64	H 6,10	H 6,06, 5,89

Der Beweis, daß es sich bei dem roten Körper um ein o-Chinon handelte, wurde durch die Überführung in das Chinoxalin erbracht. 0,4 g des roten Pulvers gaben mit etwas o-Phenylendiamin und Eisessig erhitzt schöne gelbe Nadeln,

¹⁾ Ber. 54, 122 (1921).

die nach dem Umlösen aus Alkohol-Chloroformgemisch den Schmp. 163° zeigten. Die Mischung mit Retenchinoxalin hatte den gleichen Schmelzpunkt.

0,1843 g Subst.: 13,4 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{24}H_{20}N_2$ (386,17)

$C_{22}H_{18}N_2$ (322,16)

Ber. N 8,83

N 8,69

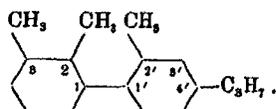
Gef. N 8,39

Versuche, durch Oxydation mit Salpetersäure verschiedener Konzentration zu faßbaren Produkten zu kommen, mißlangen vollständig. Aus den mit Wasser verdünnten Reaktionsgemischen konnte man mit Äther nur Schmierer gewinnen.

Schwefelschmelze mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86°

3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 1,5 g Schwefel nach der Vorschrift Virtanens¹⁾ erhitzt. Es trat keinerlei Einwirkung ein. Bei der Destillation wurde der Kohlenwasserstoff unverändert zurückgewonnen.

Versuche zur Darstellung des 2,3,2'-Trimethyl-4'-isopropyl-diphenyls,



Nach den Angaben von Bamberger und Hooker²⁾ wurde aus 100 g Reten mit Chromsäureanhydrid Retenchinon hergestellt. Das Produkt hatte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von 197°.

Das Retenchinon ließ sich mit alkoholischer Natronlauge nicht in Retendiphenensäure verwandeln. Der beim Ansäuern ausfallende Körper wurde sofort schmierig.³⁾ Es wurde daher versucht, auf Umwegen zu der Retendiphenensäure zu kommen: Das Retenchinon wurde hierzu nach der Vorschrift von Bamberger und Hooker⁴⁾ durch Stehenlassen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in das Monoxim übergeführt. Nach dem Umlösen aus Alkohol hatte es den Schmp. 129°. Nun wurden 10 g Oxim in 80 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt und 10 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei erhielt ich

¹⁾ Ann. Chem. 424, 199 (1921).

²⁾ Ann. Chem. 229, 116 (1885).

³⁾ Vgl. auch Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, 129 (1885).

⁴⁾ Ann. Chem. 229, 122 (1885).

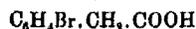
nach Lux¹⁾ ein Mononitril der Methyl-isopropyl-diphensäure vom Schmelzpunkt 122°. Doch auch die durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge daraus gewonnene Retendiphensäure war schmierig.

2-Bromphenanthrenchinon und Isopropylbromid

2,9 g 2-Bromphenanthrenchinon, das nach der Vorschrift von J. Schmidt und Junghans²⁾ dargestellt war, wurde in Xylol gelöst und mit 1,8 g Isopropylbromid und 0,5 g Natrium $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt. Das Bromphenanthrenchinon wandelte sich dabei in einen weißen Körper um, der in Alkali löslich war. Mit Säuren konnte man ihn daraus wieder abscheiden. Offenbar hatte das Natrium infolge der Luftfeuchtigkeit das Bromphenanthrenchinon zur Bromphenanthrendiphensäure aufgespalten. Von einer Untersuchung wurde abgesehen.

2,9 g Bromphenanthrenchinon wurden mit 15 g Xylol, 1,5 g Isopropylbromid und 5 g Naturkupfer (Kahlbaum) 8 Stunden in der Bombe auf 250° erhitzt. Das Rohr öffnete sich mit starkem Druck. Das Kupfer war ziemlich verbraucht. Die Xylollösung ließ beim Eindunsten eine dunkelgefärbte Schmiere zurück, die mit Eisessig angerieben fest wurde, ohne jedoch zu kristallisieren.

m-Bromphenyl-essigsäure,



Nach Wheeler und Mc. Farland³⁾ wurden 200 g Benzoesäure mit 60 g kleingeschnittenen Eisendraht auf 170° am Schliffkühler erhitzt. Nach und nach wurden 480 g Brom zugefügt und die Temperatur allmählich auf 250° gesteigert. Nach Verschwinden der Bromfarbe wurde erkalten gelassen und mit viel Wasser mehrmals ausgekocht. Die so gewonnene m-Brombenzoesäure schmolz bei 154°. Die Ausbeute betrug 88 %.

Zur Überführung in den m-Brombenzylalkohol wurde nach Mettler⁴⁾ in den Kathodenraum einer Elektrolysenzelle eine Mischung von 25 g konz. Schwefelsäure, 25 ccm Wasser und 50 g Alkohol eingetragen und portionenweise 20 g m-Brombenzoesäure zugegeben. Die Temperatur wurde auf 50–60° gehalten. Es entstanden rund 14 g m-Brombenzylalkohol, der destilliert wurde. Die Stromstärke betrug 10 Amp. pro 100 qcm einseitiger Kathodenoberfläche.

¹⁾ Ber. 43, 690 (1910).

²⁾ Ber. 37, 3558 (1904).

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 364 (1887).

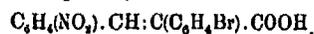
⁴⁾ Ber. 38, 1749 (1905).

Nach Frantzen und Rosenberg¹⁾ ließ ich sodann zu 67 g m-Brombenzylalkohol 65 g Thionylchlorid zutropfen. Das Gemisch wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das erhaltene m-Brombenzylchlorid zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. 119° bei 18 mm.

m-Brombenzylchlorid wurde weiter auch durch Chlorieren von m-Bromtoluol folgendermaßen gewonnen: 50 g m-Bromtoluol wurden am Schliffkühler zum Sieden erhitzt und Chlor eingeleitet, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer 227° anzeigte. Das gebildete m-Brombenzylchlorid wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. 119° bei 18 mm.

Zur Umwandlung in das Cyanid wurde das m-Brombenzylchlorid in der achtfachen Menge Alkohol gelöst und mit etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Cyankalium in der gleichen Menge Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann mit konz. Kalilauge verseift. Nach dem Erkalten fiel beim Ansäuern unreine m-Bromphenylessigsäure aus. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 100°. Die Säure stimmte in ihren Eigenschaften mit den Angaben Gabriels²⁾, der die Verbindung zuerst auf einem anderen Wege dargestellt hat, überein.

α -m-Bromphenyl-o-nitrozimtsäure,



Analog den Arbeiten Paschors³⁾ und der neueren von Nylén⁴⁾ erhitze ich etwas mehr als 100 MM (15,5 g) o-Nitrobenzaldehyd mit 100 MM (25,4 g) des bei 130° getrockneten m-bromphenylessigsauren Kaliums unter Zugabe von 2 g geschmolzenem Zinkchlorid in 180 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Das Erhitzen wurde 24 Stunden unter Durchleiten eines trockenen Kohlendioxidstromes fortgesetzt.

Das Produkt wurde dann mit 20prozent. Sodalösung neutralisiert und erwärmt, bis alles gelöst war. Dabei schied

¹⁾ Dies. Journ. [2] 101, 335 (1921).

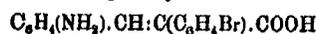
²⁾ Ber. 15, 841 (1882).

³⁾ Ber. 29, 497 (1896).

⁴⁾ Ber. 53, 163 (1920).

sich eine Harzmasse ab, die entfernt wurde. Es wurde mit der fünffachen Menge Wasser versetzt und einen Tag lang stehen gelassen. Es schied sich die Trans- α -m-bromphenyl-nitrozimtsäure ab. Sie hat einen Schmelzpunkt von 238 bis 239° und färbt sich mit konz. Schwefelsäure blau-violett. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. Zuletzt erhielt ich fast reine cis-Säure vom Schmp. 164°, die sich rot in konz. Schwefelsäure löste und dann in der Form des Indons ausfiel. An trans-Säure erhielt ich 70% der Gesamtausbeute. Die Gesamtausbeute betrug 45% der Theorie.

trans- α -m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure,

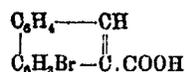


50 MM trans-Nitrosäure wurden in verdünntem Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit in eine siedendheiße Lösung von 90 g Eisensulfat in 900 ccm Wasser eingegossen und mit konz. Ammoniak übersättigt. Die Mischung wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann noch heiß filtriert. Nach dem Erkalten wurde die α -m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure mit der zur Neutralisation nötigen Menge verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Aminosäure ist zuerst gelb, wird aber dann bald farblos. Aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 155° unter Zersetzung.

0,1195 g Subst. (nach Pringsheim): 0,0662 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NBr}$ (318,11) Ber. Br 25,12 Gef. Br 23,58

2-Bromphenanthren-9-carbonsäure,



Die Aminosäure wurde in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt. Die Mischung wurde dann in eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetropt. Zur Umwandlung in die Bromphenanthrencarbonsäure wurde die Diazolösung unter Erwärmen mit Kupferpaste (Gattermann) geschüttelt und die ausgefallene Carbonsäure durch Lösen in Ammoniak vom Kupfer getrennt. Aus der ammoniakalischen

Lösung wurde die Säure mit Salzsäure wieder abgeschieden und aus Eisessig umkrystallisiert. Durch Destillation im Vakuum konnte Pschorr¹⁾ in analogen Fällen die Carboxylgruppe entfernen. Die vorliegende Säure destillierte jedoch unter vermindertem Druck nahezu unzersetzt, wie nachstehende Analyse des Destillates beweist:

0,1007 g Subst. (nach Pringsheim): 0,0596 g AgBr.

$C_{16}H_9O_2Br$ (301,07) Ber. Br 26,55 Gef. Br 25,19

Ich versuchte daher die Carboxylgruppe durch halbstündiges Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und anschließende Destillation im Vakuum abzuspalten. Die Masse schäumte ziemlich stark. Der übergegangene Anteil erstarrte zu weißen Brocken, war jedoch kein Bromphenanthren.

0,2689 g Subst. (nach Pringsheim): 0,1077 g AgBr.

$C_{14}H_9Br$ (257,05) Ber. Br 31,09 Gef. Br 17,86

Phenanthren aus o-o'-Ditolyol durch Erhitzen mit Schwefel

Aus o-Jodtoluol, das aus o-Toluidin nach Sandmeyer bereitet war, stellte ich mir nach Ullmann²⁾ o-o'-Ditolyol her, konnte aber die von Ullmann angegebenen Ausbeuten nicht erzielen. Vielleicht liegt dies an der Beschaffenheit des verwandten Naturkupfers C (Kahlbaum).

2 g o-o'-Ditolyol vom Sdp. 258° wurden in einem Fraktionierkölbchen mit 1 g Schwefel erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Dies war nach etwa einer 1/2 Stunde der Fall. Dann wurde das Reaktionsprodukt sofort destilliert. Es ging ein dickes Öl über, das bald erstarrte. Das Destillat wurde auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die bläulich fluoreszierenden Blättchen schmolzen bei 99°. Eine Mischung der Substanz mit Phenanthren zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute betrug bis zu 50%.

Zur weiteren Identifizierung wurden die Krystalle in Eisessig gelöst und 5 Minuten mit etwas Chromsäureanhydrid ge-

¹⁾ Ber. 9, 500 (1896).

²⁾ Ann. Chem. 332, 42 (1904).

kocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und das ausgefallene Phenanthrenchinon aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 207°. Die Mischung mit Phenanthrenchinon hatte den gleichen Schmelzpunkt.

Versuch zur Darstellung von Phenanthren
aus o-o'-Ditolyll durch Erhitzen mit Selen

2g Ditolyll wurden 25 Stunden mit amorphem Selen erhitzt. Es trat keine nennenswerte Reaktion ein. Zwar war der Geruch von Selenwasserstoff schwach wahrnehmbar. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert, es ging zu mindestens 90% bei 258° über, war also unverändertes Ditolyll.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXXIX

Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinolins¹⁾

Von Hanns John

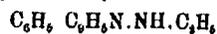
(Eingegangen am 21. März 1932)

Über die Einwirkung von aliphatischen und aromatischen Aminen auf das 2-Phenyl-4-chlor-chinolin wurde von H. John²⁾ berichtet. — Im Nachfolgenden sei die Darstellung des 2-Phenyl-4-äthylamino-chinolins, des 2-Phenyl-4-(p)-phenetidino-chinolins, des 2-Phenyl-4-dimethyl-(p)-phenylen-diamino-chinolins, der 4-(2-Phenyl-chinolyl)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure und des N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinolyl)-äthylendiamins beschrieben, welche Produkte aus 2-Phenyl-brom-chinolin und den entsprechenden Basen erlangt wurden. — Weitere Derivate sind in Arbeit.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Heinrich Lukas)

2-Phenyl-4-äthylamino-chinolin,



1 g nach H. John³⁾ dargestelltes 2-Phenyl-4-brom-chinolin (Schmp. 90°) und 1,7 g einer 10 prozent. Lösung von Äthylamin in absolutem Alkohol werden in einem Einschlußrohr 18 Stunden im Paraffinofen auf 160–170° erhitzt. Nach dieser Zeit wird die klare, gelbe Lösung in 50 ccm 10 prozent. Sodalösung gegossen, 10 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen, der entstandene gelbe Krystallbrei auf einem Filter

¹⁾ Vgl. hierzu H. John, Ber. 59, 1449 (1926).

²⁾ Dies. Journ. [2] 118, 303 (1928).

³⁾ Dies. Journ. [2] 126, 220 (1930).

gesammelt, bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wiegt dann 0,85 g und schmilzt bei 80°. Umkrystallisation aus 400 ccm Äther, nachfolgend aus 2 ccm Alkohol liefert 0,6 g plattenförmiger Krystalle. Schmp. 82°. Nochmalige Umkrystallisation aus 2 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2224 g Subst.: 24,5 ccm N (20°, 704 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,42

Die Verbindung löst sich sehr leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in Äther und Petroläther.

Chlorhydrat und Sulfat bilden sehr feine, oft zu kugligen Aggregaten vereinigte, farblose Nadeln, das Nitrat große, farblose Prismen.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base einen weißen flockigen Niederschlag, Kaliumchromat orangefarbene Platten, Kaliumferrocyanid bläuliche, kleine Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung starker, hellbrauner Nadeln. Pikrat, gelbe plattenförmige Krystalle, Schmp. 219°, aus Alkohol.

2-Phenyl-4-(p)-phenetidino-chinolin,

$C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$

3g 2-Phenyl-4-brom-chinolin, gelöst in 10 ccm Amylalkohol, und 1,5 g frisch destilliertes p-Phenetidin werden 92 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, der Kolbeninhalt zur Trockne gebracht, nach Zusatz von 50 ccm 2n/1-Sodalösung bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,2 g; Schmp. 126°. Umkrystallisation aus 300 ccm 75prozent. Alkohol liefert gelbe, haarförmige Krystalle, die bei 164° schmelzen und nach Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° 2,1 g wiegen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2463 g Subst.: 19,9 ccm N (18°, 692 mm).

$C_{23}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,23 Gef. N 8,44

Das Produkt löst sich leicht in Äthyl-, n-Propylalkohol Essigester und Chloroform. In Äther, Benzol, Toluol und Xylol ist die Substanz fast unlöslich.

Das Chlorhydrat bildet weiße, verfilzte, haarförmige Krystalle, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat erscheint in Form gelber, voluminöser Flocken. Das Tartrat ist in der Hitze mit gelber Farbe löslich.

Queck Silberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung stark verzweigte, weiße Nadeln, Kaliumchromat gelbe, feine Nadeln, Kaliumferrocyanid fast farblose, prismatische Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung eine Abscheidung brauner Flocken. Pikrat, lange, feine Krystalle, Schmp. 208°, aus Alkohol.

2-Phenyl-4-dimethyl-(p)-phenylendiamino-chinolin,



1,21 g Dimethyl-(p)-phenylendiamin-Chlorhydrat und 0,4 g Kalilauge werden durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 20 ccm Amylalkohol gelöst, dieser fast farblosen Lösung 2 g 2-Phenyl-4-brom-chinolin zugefügt und die Flüssigkeit 24 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird stark abgekühlt, der aus roten Krystallen bestehende Krystallbrei auf einem Filter gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 3,2 g vom Schmp. 223°. Dieses Produkt wird in 80 ccm 2n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle heiß filtriert, das gelbe Filtrat in einer Kältemischung tropfenweise mit Ammoniak neutralisiert und 24 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag wird halogenfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Diese Substanz wiegt 2,2 g. Schmp. 172°. Umkrystallisation aus 200 ccm Äther ergibt große, gelbe Nadeln, die in 30 ccm Essigester gelöst werden. Filtration dieser Lösung und geringes Einengen derselben an der Wasserstrahlpumpe liefert sehr große, gelbe prismatische Krystalle vom Schmp. 177°.

0,1517 g Subst.: 16,7 ccm N (18°, 682 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3$ Ber. N 12,39 Gef. N 12,51

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, schwerer in Äther.

Chlorhydrat und Sulfat sind mit gelber Farbe leicht löslich. Das Nitrat bildet farblose, lanzettförmige, oft zu

Büscheln vereinigte Nadeln. Das gelbe Oxalat und das rote Tartrat sind bei Zimmertemperatur löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung sehr lange, farblose Nadeln, Kaliumchromat gelbe, haarförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid blaue Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen braunen flockigen Niederschlag. Das Pikrat ist in Alkohol mit roter Farbe leicht löslich.

4-(2-Phenyl-chinoly)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot OH \cdot COOH$

3 g 2-Phenyl-4-brom-chinolin, gelöst in 50 ccm Amylalkohol, und 1,62 g 1-Amido-4-oxy-5-benzoesäure (Schmp. 280°) werden unter Rückflußkühlung 40 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Inhalt des Kolbens auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der braune Rückstand mit Äther gewaschen. Die gelben Krystalle wiegen nach Trocknen bei 100° 4,8 g. Schmp. 180°. Dieses Produkt wird mit 20 ccm konz. Ammoniak übergossen, dieser auf dem Wasserbad vollkommen verdampft, die entstandene gelbe, feinkörnige Masse halogenfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie wiegt dann 3,6 g und schmilzt bei 283°. Zwecks Reinigung wird die Substanz in 200 ccm heißem Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Nach 14tägigem Stehen im Kühlschrank scheiden sich große, rhomboedrische Krystalle ab, die nach Waschen und Trocknen 2,8 g wiegen und bei 283° schmelzen. Wiederholung dieser Operation ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1879 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 7,87 Gef. N 8,01

0,65 g Subst.: 18,0 ccm n/10-KOH. Ber. 18,2 ccm.

Die Säure löst sich in Eisessig, schwerer in Nitrobenzol, fast nicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, ps-Cumol und Chlorbenzol.

Dieses Chinolin-derivat erscheint unlöslich in Salzsäure. Aus heißer 75prozent. Schwefelsäure kommen beim Erkalten gelbe, zu großen Drusen vereinigte Krystalle, aus konz. Salpetersäure (D. 1,40) farblose, verzweigte Nadeln.

N, N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoly)-äthylendiamin,

2 g 2-Phenyl-4-brom-chinolin, 0,6 g frisch destilliertes Äthylendiamin und 0,5 ccm absoluter Alkohol werden im Einschlußrohr 12 Stunden im Paraffinofen auf 140—150° erhitzt. Nach dieser Zeit wird das braune, lackartige Reaktionsprodukt mit 20 ccm 10prozent. Sodalösung verrieben, die entstehende braungelbe kristallinische Masse halogenfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,5 g. Schmelzpunkt über 300°. Zwecks Reinigung wird die Substanz zunächst mit 100 ccm Alkohol ausgekocht. Das darin Unlösliche wiegt nach Trocknen bei 100° 1,3 g und schmilzt über 300°. Nachfolgende Extraktion mit 100 ccm heißem Benzol ergibt nach Waschen mit Äther 1,3 g eines fast farblosen Produktes. Schmelzpunkt über 300°. — Nach Abdestillieren des Alkohols und des Benzols verbleiben sehr geringe Mengen brauner Harze.

0,1054 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$ Ber. N 12,01 Gef. N 12,09

Die Verbindung ist fast unlöslich in Äther, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol und Tetralin.

Die Substanz erscheint unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Marburg

Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- u. Polynitroverbindungen

(18. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen)

Von K. Brand und F. Strache

(Eingegangen am 1. April 1932)

Vor einiger Zeit haben K. Brand und A. Modersohn¹⁾ gezeigt, daß die bei der Herstellung von β -Arylhydroxylaminen durch Reduktion von aromatischen Mono- und Polynitroverbindungen mit Zinkstaub und Chlorcalcium entstehenden Lösungen nicht neutral, sondern kräftig alkalisch gegen Phenolphthalein reagieren, mithin einen p_H -Wert besitzen, der größer als 8,4 sein muß. Beim Ersatz des Chlorcalciums durch Chlorammonium erhält man Lösungen, die — wie zu erwarten — je nach der Konzentration des Chlorammoniums Phenolphthalein nur schwach oder gar nicht röten, aber in allen Fällen Lackmus deutlich blau färben, deren p_H -Wert mithin zwischen 6,6–8,5 liegen muß.

Der Feststellung von K. Brand und A. Modersohn¹⁾ kam insofern Bedeutung zu, als sie nicht nur die Ursache für das Versagen der zur Darstellung von einfachen β -Arylhydroxylaminen bewährten Methoden bei der Herstellung von Nitro- und Dinitro- β -Arylhydroxylaminen aus Dinitro- und Polynitroverbindungen aufklärte, sondern auch die Möglichkeit zur Ausschaltung dieser schädlichen Ursachen wies und so die Ausarbeitung einer bequemen Darstellungsmethode für Nitro- β -arylhydroxylamine ermöglichte.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 120, 160 (1928).

Die genaue Ermittlung der p_{H} -Werte, die sich in den Chlorcalcium- und Chlorammonium-Lösungen bei der Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub ausbilden, haben K. Brand und A. Modersohn¹⁾ seinerzeit aus äußeren Gründen unterlassen müssen. Daher haben wir die Bestimmung der p_{H} -Werte nachgeholt und geben jetzt die gewonnenen Ergebnisse kurz wieder.

I. Potentiometrische Messungen

Trotz einer großen Zahl von Versuchen ist es uns nicht gelungen, genau und stets reproduzierbare p_{H} -Werte in den Reduktionsflüssigkeiten zu erhalten. Zum nicht geringen Teile liegt dies wohl daran, daß die Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub in wäßriger Chlorcalcium- und Chlorammonium-Lösung bei verschiedenen Versuchen, die unter gleichen äußeren Bedingungen ausgeführt wurden, aus nicht bekannten Gründen einen verschiedenen Verlauf nimmt. Obendrein scheinen die bei der Reduktion entstehenden Umwandlungsprodukte des Zinkstaubs und die je nach den Bedingungen in wechselnder Menge sich bildenden und unvermeidlichen Reduktionsnebenprodukte die Messungen in unkontrollierbarer Weise zu beeinflussen.

Eine unmittelbare potentiometrische Bestimmung des in den bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium oder Chlorammonium erhaltenen Lösungen herrschenden Wasserstoffexponenten ist auch nach der Abtrennung von Zinkstaub und von dessen Oxydationsprodukten nicht ohne Bedenken. Die Reduktionsflüssigkeit kann in diesem Falle — abgesehen von den unvermeidbaren Reduktionsnebenprodukten — neben β -Phenylhydroxylamin auch noch unverändertes Nitrobenzol, wenn vielleicht auch nur in Spuren, enthalten, welche der Elektrode ein Reduktions-Oxydationspotential erteilen, dessen Größe weder kontrollierbar noch reproduzierbar ist. Für die Berechnung der Wasserstoffexponenten kommen damit aber die genügend gesicherten Unterlagen in Wegfall. Die zur Prüfung unserer Bedenken an platinieren und glatten Platinelektroden angestellten Versuche vermochten unsere Be-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 120, 160 (1928).

denken keineswegs restlos zu beseitigen. Aus diesem Grunde haben wir vor den Messungen der Wasserstoffexponenten die von Zinkstaub und dessen Oxydationsprodukten abfiltrierte Lösung mit Äther gut ausgeschüttelt und so von β -Phenylhydroxylamin und anderen Reduktionsprodukten, sowie von Nitrobenzol möglichst befreit. Selbstverständlich hatten wir uns vorher durch besondere Versuche an einer Pufferlösung mit bekanntem Wasserstoffexponenten davon überzeugt, daß dieser durch Schütteln der Pufferlösungen mit Äther nicht wesentlich geändert wird.

Natriumacetatpufferlösung, gemessen	$p_{H} = 4,7$
Natriumacetatpufferlösung nach dem Ausschütteln mit Äther, gemessen	$p_{H} = 4,7$

Benzol erwies sich im Gegensatz zum Äther als ungeeignetes Ausschüttelungsmittel. Der Wasserstoffexponent einer Acetatpufferlösung sank nach dem Durchschütteln mit Benzol ganz erheblich, stieg dann zwar langsam wieder an, ohne aber den normalen Wert wieder zu erreichen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Benzol die Elektrodenoberfläche ungünstig beeinflusst. Gute Reinigung und gegebenenfalls frische Platinierung der Elektroden war deshalb auch nach Messungen von mit Benzol geschüttelten Lösungen unbedingt nötig.

Natriumacetatpufferlösung	$p_{H} = 4,7$
Natriumacetatpufferlösung nach dem Ausschütteln mit Benzol	$p_{H} = 4,2$
Nach längerem Warten	$p_{H} = 4,6$

Die Reduktionsdauer war nicht nur auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Elektrodenpotentials, sondern auch auf dessen Höhe von Einfluß. Im allgemeinen erfolgte die Einstellung des Elektrodenpotentials schneller, und die Chlorcalciumlösung zeigte einen höheren Wasserstoffexponenten, wenn die Reduktion nach 5 Minuten abgebrochen wurde, als wenn sie 40 Minuten dauerte. Der Grund dafür ist vielleicht der, daß im Verlauf der Reduktion infolge Bildung unlöslicher basischer Salze Hydroxylionen aus der Lösung verschwinden und außerdem die Menge des gebildeten Anilins steigt. Wie aber ad hoc angestellte Versuche zeigten, setzt Anilin den ge-

messenen Wert für den Wasserstoffexponenten einer $\frac{1}{9}$ -molaren Chlorcalciumlösung herab.)

$\frac{1}{9}$ -molare Chlorcalciumlösung, gemessen	$p_{H} = 7,36$
$\frac{1}{9}$ -molare Chlorcalciumlösung, nach Zusatz von Anilin gemessen	$p_{H} = 5,1-5,5$

A. Reduktion in Gegenwart von Chlorcalcium

5 g Nitrobenzol wurden mit 100 ccm 2prozent. Chlorcalciumlösung^{a)} und 10 g Zinkstaub auf der Maschine geschüttelt. Dann wurden Zinkstaub und dessen Oxydationsprodukte abgesaugt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die vom Äther abgetrennte wäßrige Lösung wurde in üblicher Weise an der durch strömenden Wasserstoff gesättigten Elektrode gemessen. Die Calomelektrode wurde gegen eine Acetatpufferlösung kontrolliert und für letztere $p_{H} = 4,65$ gefunden.

a) Reduktionsdauer 5 Minuten	$p_{H} = 11,75$
a ₁) „ 40 „	$p_{H} = 11,05$

Bei dem Versuch a₁) stellte sich das Elektrodenpotential nur sehr langsam ein, deshalb wurde bei dem folgenden Versuch die Meßdauer auf 40 Minuten ausgedehnt. Nach dieser Zeit war das Potential konstant.

b) Reduktionsdauer 40 Minuten	$p_{H} = 11,3$
-------------------------------	----------------

Bei einem anderen Versuch fanden wir:

c ₁) Reduktionsdauer 5 Minuten	$p_{H} = 11,8$
c ₂) „ 40 „	$p_{H} = 10,2$

Mit der bei diesen Versuchen beobachteten Abnahme der Wasserstoffexponenten mit der Reduktionsdauer stehen die Ergebnisse der acidimetrischen Titration der Reduktionsflüssigkeit unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator durchaus im Einklang. Je 20 ccm der wie oben erhaltenen Reduktionsflüssigkeit verbrauchten bei einer

Reduktionsdauer von 5 Minuten	2,12 ccm 0,1 n-Salzsäure
„ 40 „	0,158 „

¹⁾ Die vollkommene Befreiung der Chlorcalciumlösung von Anilin durch Ausschütteln mit Äther dürfte nicht ganz leicht sein. Wahrscheinlich ist die Senkung des Wasserstoffexponenten durch Anilin auf die Ausbildung eines Oxydations-Reduktionspotentials zurückzuführen.

²⁾ Vgl. Anm. 1, S. 359.

Die Alkalität der Reduktionsflüssigkeit nimmt mithin mit der Reduktionsdauer ab. Aus den Titrationsergebnissen würden sich, natürlich unter allem Vorbehalt, folgende Wasserstoffexponenten errechnen lassen:

Reduktionsdauer von 5 Minuten . . .	$p_H = (14 - 1,98) = 12$
„ „ 40 „ . . .	$p_H = (14 - 3,1) = 10,9$

B. Reduktion in Gegenwart von Chlorammonium

Die Versuche wurden unter Anwendung einer 2prozent. Chlorammoniumlösung¹⁾ in der unter A. beschriebenen Weise durchgeführt.

Reduktionsdauer 40 Minuten: p_H nach 30 Minuten = 7,9 (höchster Wert)
desgl. : p_H „ 60 „ = 7,6

Das Absinken des p_H -Wertes ist wohl auf Ammoniakverlust der Lösung, verursacht durch den durch die Lösung strömenden Wasserstoff, zurückzuführen.

II. Kolorimetrische Bestimmung des Wasserstoffexponenten

A. Reduktion in Gegenwart von Chlorcalcium

Zur Kontrolle der im vorigen Abschnitt mitgeteilten Messungen wurden die Wasserstoffexponenten der Reduktionsflüssigkeiten auch auf kolorimetrischem Wege bestimmt. Aus den auf potentiometrischem Wege gewonnenen Ergebnissen war zu erwarten, daß mit Phenolphthalein (Wirkungsbereich 8,2–10,4) und mit Thymolphthalein (Wirkungsbereich 9,3 bis 10,6) die Werte für die Wasserstoffexponenten nur nach unten zu begrenzen waren. Der kolorimetrische Vergleich der Reduktionsflüssigkeit unter Verwendung von Phenolphthalein mit einer Pufferlösung von $p_H = 10,4$ und unter Verwendung von Thymolphthalein mit einer Pufferlösung von $p_H = 10,6$ ergaben, daß der Wasserstoffexponent der Reduktionsflüssigkeit bestimmt über 10,5 lag. Als störend bei den Messungen machten sich Salzfehler und die Farbe der Reduktionsflüssigkeit bemerkbar.

Der Wirkungsbereich von Alizarin gelb R umfaßt das Gebiet $p_H = 10,1$ –12,1. Bei seiner Anwendung war aber der

¹⁾ Diese Konzentration wandten Brand und Modersohn bei ihren Versuchen an.

durch Chlorcalcium verursachte Salzfehler ganz besonders störend. Beim Vergleich mit einer Borat-Pufferlösung wurde für die Reduktionsflüssigkeit gefunden $p_{H^+} = 11$. Bei einer anderen Versuchsreihe wurden als Vergleichslösungen 2prozent. Chlorcalciumlösungen gewählt, die mit so viel einer titrierten Calciumhydroxydlösung versetzt worden waren, daß ihre Wasserstoffexponenten 10,96, 11,36 und 11,66 betragen. Der Vergleich der Reduktionsflüssigkeit mit diesen Lösungen ergab, daß der Wasserstoffexponent der Reduktionsflüssigkeit etwas über 11,66 lag.

Mit dem „Universalindicator“ von E. Merck wurde der Wasserstoffexponent der Reduktionsflüssigkeit zwischen 11 und 11,4 gefunden.

Folgende Werte wurden für den Wasserstoffexponenten in der bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium entstehenden Lösung erhalten:

Mit der Gaskatte	{ 11,76 (11,05) ¹⁾ 11,8 (10,2) ¹⁾
Mit Thymolphthalein	größer als 10,6
Mit Alizarin gelb R.	etwas größer als 11,66
Mit dem Universalindicator „Merck“	etwa 11,2

Man darf also den Schluß ziehen, daß die Reduktionsflüssigkeit bei der Herstellung von β -Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol mit Zinkstaub und wäßriger Chlorcalciumlösung einen Wasserstoffexponenten annimmt, dessen Wert je nach den Versuchsbedingungen zwischen 10,5—11,7 liegt. Die Reduktionsflüssigkeit kann mithin etwa die Alkalität einer 0,01 normal Lange annehmen.²⁾

Die Bestimmung des Wasserstoffexponenten der aus m-Dinitrobenzol und Zinkstaub in Gegenwart von Chlorcalcium entstehenden Lösung war auf potentiometrischem Wege nicht möglich, da hier das entstehende m-Nitro β -phenylhydroxylamin der Elektrode ein nicht scharf definiertes Oxydations-

¹⁾ Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf Versuche mit 40 Minuten langer Reduktion.

²⁾ Auf die Bedeutung dieser Alkalität unter besonderer Berücksichtigung der Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen wird später eingegangen werden.

Reduktionspotential erteilt. Da die Reduktion wegen der geringen Wasserlöslichkeit von m-Dinitrobenzol in 70prozent. Alkohol vorgenommen werden muß, kommt ein Ausschütteln der Lösung mit Äther vor der Messung natürlich nicht in Frage. Wegen der sattgelben bis braunen Farbe der aus m-Dinitrobenzol entstehenden Reduktionsflüssigkeit stieß auch die genaue kolorimetrische Bestimmung ihres Wasserstoffexponenten auf Schwierigkeiten. Doch darf aus dem Verhalten der Lösung gegen Phenolphthalein geschlossen werden, daß ihr p_H -Wert nicht unter 10,4 liegt.

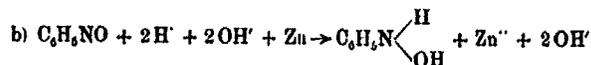
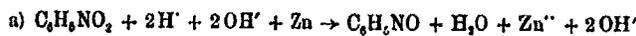
B. Reduktion in Gegenwart von Chlorammonium

Zur Reduktion wurde eine 2prozent. Chlorammoniumlösung angewandt. Die Reduktion dauerte 40 Minuten. Beim Kochen der Mischung Nitrobenzol, Chlorammoniumlösung und Zinkstaub entweicht aus dem Reagenzglas Ammoniak.¹⁾ Die in der Kälte erhaltene Reduktionsflüssigkeit zeigte folgendes Verhalten gegenüber Indicatoren: Sie war gegen

Thymolphthalein (p_H 9,4—10,6): sauer, ihr p_H war also kleiner als 9,4
 Lackmus (p_H 6—8): alkalisch, ihr p_H war also größer als 6
 Thymolsulfophthalein (p_H 8—9,6): neutral, ihr p_H lag also zwischen 8 u. 9,6
 Naphtholphthalein (7,4—8,7): neutral, ihr p_H lag also zwischen 7,4 u. 8,7
 Phenolphthalein (p_H 8,8—10,4): schwache Rosafärbung, ihr p_H war also etwa 8,4

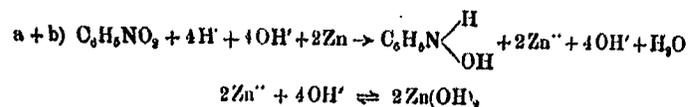
Wenn der auf potentiometrischem Wege erhaltene Wert nur zu 7,9 gefunden wurde, so hat das seinen Grund wohl darin, daß der durch die Lösung strömende Wasserstoff aus dieser Ammoniak wegführt.

K. Brand und A. Modersohn²⁾ haben für den Verlauf der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium zu β -Phenylhydroxylamin folgendes Schema aufgestellt:



¹⁾ Vgl. hierzu die Beobachtungen von E. Bamberger u. A. Riesing, Ber. 33, 3628 (1900) und Ann. Chem. 316, 257 (1901).

²⁾ Dies. Journ. [2] 120, 160 (1928).



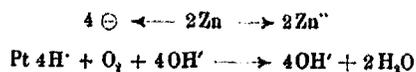
Das Schema soll nur zeigen, daß die alkalische Reaktion der Reduktionsflüssigkeit durch Verschwinden von Wasserstoffionen bewirkt wird, an deren Stelle zunächst Zinkionen in die Lösung übertreten. Diese werden sich dann mit den Hydroxylionen zu Zinkhydroxyd vereinigen, so daß schließlich die Alkalität der Reduktionsflüssigkeit entsprechend den oben mitgeteilten Befunden sinkt. Natürlich gibt jenes Schema die sich bei der Darstellung der β -Arylhydroxylamine abspielenden Vorgänge nicht erschöpfend wieder, es stellt nur die Ursache für die alkalische Reaktion der Reduktionsflüssigkeit in den Vordergrund. Die Richtigkeit der durch das Schema wiedergegebenen Auffassung ließ sich durch folgende Versuche, bei denen sich der Übergang des Zinks in Zinkionen und die Reduktion des Nitrobenzols durch entladene Wasserstoffionen als räumlich getrennte, unter Stromlieferung sich abspielende Elektrodenvorgänge vollzogen, beweisen.

Ein U-Rohr von 42 mm lichter Weite und 90 mm innerer und 180 mm äußerer Schenkellänge wurde durch einen in den U-Bogen eingeschobenen Wattebausch in zwei Elektrodenräume geteilt. In den einen Elektrodenraum wurde mit Hilfe eines Stopfens eine Stange aus reinem Zink von 5 mm Durchmesser und 100 mm Länge, an deren äußerem Ende ein Kupferdraht angelötet war, eingesetzt. Der andere Elektrodenraum wurde durch einen gut schließenden Gummistopfen verschlossen, der mit 4 Bohrungen versehen war. Die eine Bohrung nahm eine Platinelektrode mit 30×40 mm Oberfläche auf, die zweite Bohrung ein bis zur Platinelektrode reichendes Gasableitungsrohr, dessen äußeres Ende zum Abschluß des Elektrodenraumes von der äußeren Luft in ein mit Wasser gefülltes Schälchen eintauchte. Durch die vierte Bohrung wurde ein kleiner Tropftrichter so eingeführt, daß dessen Abflußrohr mit seinem unteren Ende an die Platinelektrode heranreichte.

Das U-Rohr wurde zunächst mit einer mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzten Lösung von 4,6% Chlor-

calcium in 80 Prozent. Alkohol gefüllt, dann wurden die Stopfen mit Zubehör aufgesetzt. Hierauf wurde längere Zeit ein lebhafter, die Platinelektrode gut umspülender Wasserstoffstrom durch die Chlorcalciumlösung geleitet um aus dieser alle Sauerstoffspuren zu entfernen. Dann wurden — ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen — Platin- und Zinkelektrode mit einem Voltampèremeter von Hartmann und Braun verbunden und so die Kette geschlossen. Bei strömendem Wasserstoff zeigte das Instrument 0,06 Volt¹⁾ und 0,0004 Amp.¹⁾ an und nach Abstellen des Wasserstoffstromes 0,05 Volt 0,00035 Amp. Eine Rötung der mit Phenolphthalein versetzten Chlorcalciumlösung konnte nirgends beobachtet werden, und zwar auch dann nicht, als die Kette 5 Minuten lang kurz geschlossen wurde. Sobald nach Abstellen des Wasserstoffstromes mit Hilfe eines Handgebläses Luft in die nächste Umgebung der Platinelektrode geblasen wurde, zeigte das wieder eingeschaltete Instrument 0,07 Volt und etwas mehr als 0,0015 Amp. an, und bereits nach 2 Minuten langem Kurzschließen der Kette war an der Platinelektrode deutlich ein roter Schimmer infolge Auftretens von Hydroxylionen in der Nähe der Platinelektrode zu erkennen.

Folgende Vorgänge führten zur Bildung von Hydroxylionen:



Nachdem die Luft wieder durch Wasserstoff verdrängt worden war, zeigte das Instrument zunächst 0,06 Volt und 0,00042 Amp. und nach 10 Minuten 0,062 Volt und 0,0005 Amp. an. Der rote Schimmer an der Platinelektrode war bald verschwunden. Nachdem der Wasserstoff wieder abgestellt worden war, wurde durch den Tropftrichter alkoholische Chlorcalciumlösung zu der Platinelektrode unter Vermeidung von Luftzutritt gebracht. Es trat weder Rötung an der Platinelektrode noch Änderung der Galvanometeraus schläge ein. Als aber 2,5 ccm Nitrobenzol unter denselben Vorsichtsmaßnahmen aus dem Tropf-

¹⁾ Die angegebenen Galvanometeraus schläge haben natürlich nur Vergleichswert.

trichter zur Platinelektrode geflossen waren, zeigte das Instrument 0,5 Volt und etwas mehr als 0,0015 Amp. an. Wurde die Kette kurz geschlossen, so trat an der Platinelektrode sofort Rotfärbung auf, und nach Verlauf weniger Minuten senkten sich von der Platinelektrode deutlich sichtbare rote Schlieren in die Lösung des Platinelektrodenraumes, welcher nach dem Umschütteln selbst rosa gefärbt wurde. Infolge Reduktion von Nitrobenzol findet also reichliche Bildung von Hydroxylionen in der Nähe der Platinelektrode statt:



Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G.,
Militz bei Leipzig

I. Über das Vorkommen von 1-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl

Von Otto Zeltschel und R. Eck

(Eingegangen am 6. April 1932)

98-10

Schon im Jahre 1898 haben Flatau und Labbé¹⁾ als wichtigen Bestandteil des Bourbon-Geraniumöls ein Menthon festgestellt, das sie auf Grund seines Semicarbazons mit Schmelzpunkt 179,5° als identisch mit dem natürlichen 1-Menthon ansprachen, obgleich der gefundene Schmelzpunkt nicht genau mit dem des letzteren (Schmp. 184—184,5°) übereinstimmte. Seither ist dieser Befund von verschiedenen Seiten bestätigt worden. Schimmel & Co.²⁾ stellten das Oxim des Geraniummenthons dar und fanden seinen Schmelzpunkt zu 58—59°, also übereinstimmend mit dem des 1-Menthons. Gleichitch und Müller³⁾ wiesen 1-Menthon zu etwa 20% in ostafrikanischen Geraniumölen durch sein Semicarbazon mit Schmelzpunkt 184° nach. In allen Fällen war aber nicht auf die außerordentlich große Invertierungsneigung der Menthone gegenüber alkalischen und sauren Mitteln Rücksicht genommen worden, auf die schon E. Beckmann⁴⁾ hingewiesen hat. So mußte schon die Verseifung der Geraniumöle weitgehende Veränderungen des ursprünglich vorhandenen Menthons mit sich bringen, so daß die Identifizierung des Menthons durch sein Semicarbazon oder Oxim in verseiften Ölen, wie es in den aufgezählten Fällen geschehen ist, zu Trugschlüssen führen mußte. Von diesem Gesichtspunkte aus unterzogen

¹⁾ Bull. soc. chim. III, 19, 788 (1898).

²⁾ Vgl. Ber. April 1904, 50.

³⁾ Les Parfumes de France 5, 364 (1927).

⁴⁾ Ann. Chem. 250, 342 ff. (1899).

wir das Geraniumölmenthon einer neuen Prüfung und machten dabei die interessante Feststellung, daß in den ursprünglichen Geraniumölen nicht das l-Menthon, sondern das l-Isomenthon zugegen ist. Sein Nachweis und seine Identifizierung gelang auf folgendem Wege.

Die durch mehrmaliges Ausfraktionieren eines originalen Réunion-Geraniumöles anfallenden Fraktionen, die bei 7 mm Druck zwischen 70–80° siedeten und somit im wesentlichen das anwesende Menthon und Linalool enthalten mußten, wurden vereinigt und hatten nun die folgenden Konstanten: $\text{Sdp}_{760} = 203$ bis 210°; $d_{15}^{\circ} = 0,893$; $\alpha_D = -85^{\circ}41'$. Mittels der Hydroxylaminmethode wurden 53% eines Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ bestimmt. Die V.Z. = 25 ließ auf die Gegenwart von 8,5% Citronellylacetat schließen. Sehr auffällig war bei dieser Probeverseifung der Drehungsrückgang des verseiften Öles, das nunmehr nur noch eine Drehung $\alpha_D = -7^{\circ}32'$ aufwies als Zeichen dafür, daß die Invertierung des ursprünglichen Menthons sehr weit fortgeschritten war.

Um also Veränderungen des ursprünglichen Menthons nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde zu seiner Isolierung die Hauptmenge der oben genannten Fraktion vorsichtig folgendermaßen weiter behandelt. Die ungesättigten Anteile (Linalool, Terpineol, Citronellol usw.) wurden mit 2prozent. KMnO_4 -Lösung bei Eiskühlung restlos abgebaut und der entstandene Manganschlamm unter Vermeidung jeder Wärmeentwicklung durch Zusatz von Bisulfit in Lösung gebracht. Um die überschüssige schweflige Säure abzustumpfen, wurde CaCO_3 zugegeben und die gegen KMnO_4 beständigen Anteile aus der Reaktionsflüssigkeit mit Dampf abgetrieben. Das menthonartig riechende Öl zeigte $\alpha_D = -74^{\circ}15'$. Wenn auch die maximale Drehung von $[\alpha]_D = +93,20^{\circ}$, wie sie von Beckmann und Müller¹⁾ für d-Isomenthon gefunden wurde, nicht ganz erreicht wurde, so ist nicht daran zu zweifeln, daß hier der zugehörige Linksantipode vorlag. Ein einwandfreies Semicarbazon herzustellen, gelang nicht, was bei der großen Neigung der Menthone zu invertieren nicht Wunder nehmen kann.²⁾

¹⁾ Ber. 42, 847 (1909).

²⁾ Ber. 42, 849 (1909).

Dagegen konnten wir das 1-Isomenthon dadurch weiter charakterisieren, daß wir es reduzierten und aus dem erhaltenen Mentholgemisch die durch Inversion entstandenen, derselben Mentholreihe zugehörigen beiden Isomeren: das d-Menthol und das l-Neomenthol in reiner Form isolierten. Für diesen Zweck diente dieses Mal die Menthonfraktion eines verseiften Geraniumöls, aus der die Alkohole mittels der Boratmethode¹⁾ behufs Anreicherung der Menthone entfernt worden waren, mit $Sdp_6 = 60-68^\circ$; $d_{15^\circ} = 0,8845$, $\alpha_D = -5^\circ 26'$ und 47% Menthongehalt (Hydroxylaminmethode). Diese Fraktion wurde nach Beckmann²⁾ oximiert, darauf die niedriger siedenden indifferenten Anteile von den höher siedenden Oximen, wie früher beschrieben³⁾, bestmöglich im Vakuum abdestilliert. Schließlich wurden die als zähflüssige Masse im Kolben zurückgebliebenen Oxime durch mehrstündiges Kochen mit 50 Prozent wäßriger Weinsäurelösung hydrolysiert. Erhalten wurde ein weitgehend invertiertes Menthongemisch (48 g) mit $d_{15^\circ} = 0,901$; $\alpha_D = -1^\circ 11'4''$, das nach W. Ponndorf⁴⁾ mittels Isopropylalkohol und Al-Isopropylat in ein Mentholgemisch (47,5 g) mit $d_{15^\circ} = 0,9052$; $\alpha_D = +0^\circ 56'$ und dem typischen, unangenehmen stechenden Geruch nach Neomenthol übergeführt wurde. Es wurde phthalisiert und die in bekannter Weise gereinigte alkalische Phthalatlösung fraktioniert verseift. Die letzte Fraktion (6 g) mit $\alpha_D = -10^\circ 40'$ wurde acetyliert und so ein Acetat mit $Sdp_7 = 90^\circ$ und $\alpha_D = -22^\circ 48'$ gewonnen, das beim Animpfen erstarrte und nun leicht weiter gereinigt werden konnte. Das reine 1-Neomenthylacetat (3,5 g) zeigte den Schmp. $36,5-37,5^\circ$, $[\alpha]_D = -44^\circ 40'$ (in 10prozent alkoholischer Lösung) und erwies sich somit bis auf die Linksdrehung als vollkommen identisch mit seinem rechtsdrehenden Antipoden.⁵⁾

Die bei der fraktionierten Verseifung der Phthalate übrig behaltene neomentholarme Mentholfraktionen wurden im

¹⁾ Chem.-Ztg. 1928, 898.

²⁾ Ann. Chem. 250, 380 (1888).

³⁾ Schimmel & Co., Bericht April 1904, 50.

⁴⁾ Für die Aufarbeitung dieses Menthongemisches sind wir Herrn Dr. A. Rosenthal zu Dank verpflichtet.

⁵⁾ Zs. f. angew. Chem. 39, 138 ff. (1926).

⁶⁾ Ber. 59, 2303 (1926).

Sinne des D.R.P. 493 298 umgelagert. Aus dem resultierenden Mentholgemisch wurde eine Fraktion (20 g) mit $\alpha_D = +24^\circ 31'$ abgetrennt, die nach Beckmann¹⁾ benzoyliert wurde. Das Rohbenzoat schied bald Krystallnadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $54\text{--}55^\circ$ schmolzen und $[\alpha]_D = +89^\circ 30'$ in 10prozent. alkoholischer Lösung zeigten (12 g). Sie waren also identisch mit dem von Pickard und Littlebury²⁾ zuerst beschriebenen d-Menthylbenzoat. Die Verseifung des d-Benzoats (5 g) ergab reines d-Menthol (3 g) mit Schmp. $43\text{--}44^\circ$, $[\alpha]_D = +48^\circ$ in 5prozent. alkoholischer Lösung, das sich außer der umgekehrten Drehung in keiner Weise von dem natürlichen l-Menthol unterschied. Auch geruchlich war ein Unterschied zwischen l- und d-Menthol im Gegensatz zu den Angaben von Pickard und Littlebury (S. 112 oben) nicht festzustellen.

Wir benutzten die gegebene Gelegenheit, den Schmelzpunkt des reinen d,l-Menthols, den Pickard und Littlebury zu 34° angeben, nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke wurde d-Menthylbenzoat zu genau gleichen Teilen mit l-Menthylbenzoat (Schmp. $54,5\text{--}55^\circ$, $[\alpha]_D = -89^\circ 30'$ in 10prozent. alkoholischer Lösung) in 10prozent. alkoholischer Lösung gemischt. Es ergab sich eine Mischung mit $\alpha_D = \pm 0^\circ$. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb das reine d,l-Menthylbenzoat mit Schmp. $31,5\text{--}32^\circ$.³⁾ Dieses inaktive Benzoat ergab bei der Verseifung das reine d,l-Menthol, das zwischen $35,5\text{--}36,5^\circ$ schmolz, also etwa 2° höher als Pickard und Littlebury angeben.⁴⁾ Wir halten unser d,l-Menthol, das aus den beiden leicht rein zu gewinnenden Benzoaten seiner Antipoden hervorgegangen ist, für reiner und seinen Schmelzpunkt demgemäß für richtiger als den von den genannten Forschern gefundenen, die ihr d,l-Menthol durch $50\text{--}60$ maliges Umkrystallisieren aus einem inaktiven Phthalatgemisch (aus hydriertem Thymol) herausgearbeitet haben. — Phenylurethan: Schmp. $103\text{--}104^\circ$.⁴⁾ — Saures Phthalat: Schmelzpunkt 132° .⁴⁾

¹⁾ Ann. Chem. 250, 330 (1889).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 121 (1912).

³⁾ Vgl. Schimmel & Co., Bericht 1930, 116.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 116 (1912); Ber. 59, 2802 (1926).

Durch vorstehende Arbeit ist es gelungen, das 1-Isomenthon im Geraniumöl sicher nachzuweisen. Dieser Nachweis ist deshalb wichtig, weil das Vorkommen der Isomenthone in natürlichen Ölen wie im Buccoblätteröl¹⁾, im amerikanischen Pennyroyalöl²⁾, im Öl von *Nepeta japonica*³⁾ und der wilden japanischen Pfefferminze⁴⁾ zwar wahrscheinlich gemacht, bisher aber noch nicht exakt nachgewiesen werden konnte.

¹⁾ Dies. Journ. (2) 72, 185 ff. (1905).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 881 (1907).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1922, I, 361.

⁴⁾ Nach Chem. Abstracts 23, 4018 (1929); vgl. Schimmel & Co. Berichte 1930, 67.

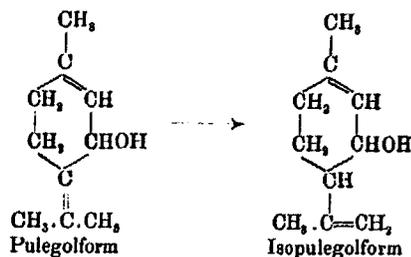
Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G.,
Miltitz bei Leipzig

II. Über das Δ_1 -Dehydro-isopulegol aus Citral

Von Otto Zeitschel und Harry Schmidt

(Eingegangen am 6. April 1932)

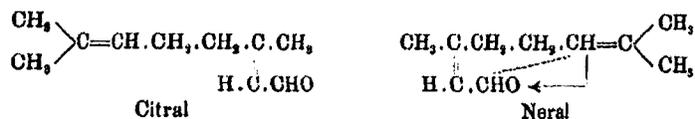
Vor längerer Zeit hat A. Verley¹⁾ Citral in einen ungesättigten sekundären ringförmigen Terpenalkohol $C_{10}H_{16}OH$ übergeführt. Der Ringschluß vollzieht sich in ganz analoger Weise wie beim Citronellal, das sich bekanntlich fast quantitativ in Isopulegol überführen läßt, jedoch mit viel schlechteren Ausbeuten. Verley gab seinem neuen Alkohol die Formel:



und faßte ihn als ein Δ_1 -Dehydro-pulegol (Methylisopropenyl-cyclohexanol) auf. Wir müssen wohl heute in Analogie mit dem Isopulegol eine Verlagerung der semicyclischen Doppelbindung im Sinne der Limonenform annehmen, so daß also ein Δ_1 -Dehydro-isopulegol vorliegen wird. Seine Konstanten sind nach Verley: $\text{Sdp}_{12} = 96-97^\circ$, $d = 0,9461$, $n_D^{20} = 1,397$ (soll wohl heißen: 1,497, vgl. Beilstein). Der Alkohol geht bei Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln in Cymol über. Sein Geruch soll sehr angenehm und durchdringend sein, an Orangen und Bergamott erinnernd, sich aber sehr wohl von dem des Citrals unterscheiden.

¹⁾ Bull. Soc. chim. III, 21, 408 (1899).

Diese letztere Bemerkung über den Geruch des noch wenig bekannten Alkohols war für uns der Anlaß, die Angaben Verleys zu kontrollieren. Zur Darstellung wurde jedoch nicht die Verleysche, sondern eine andre für das Isopulegol angewandte Methode benutzt. Wie bei ihm, ließen auch bei uns die Ausbeuten an dem gesuchten Alkohol zu wünschen übrig und erreichten nicht annähernd diejenigen bei der Isomerisierung des Citronellals. Stets wurden große Mengen Aldehydharze gewonnen. Immerhin gelang es uns, Ausbeuten von 25—30% des Alkohols zu erreichen. Wir sind daher geneigt, diese auf das Konto des im Ausgangsmaterial vorhandenen oder bei der Reaktion neu gebildeten Nerals zu setzen. Denn nur dieses kann sich auf Grund der geometrischen Isomerieverhältnisse zyklisieren, wie aus den Formelbildern der beiden Citrale leicht zu ersehen ist:



Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in der Weise, daß es zur Abtrennung der nichtflüchtigen, harzartigen Anteile unter Zugabe von etwas Soda mit Dampf abgeblasen wurde, wobei etwa die Hälfte des angewandten Citrals überging. Das Destillat ($d_{15} = 0,925$, 30% Aldehyd und A.V.Z. = 214,7 entspr. 69% Alkohol ber. auf $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$), bestehend aus Methylheptenon, Terpenen, Citral und dem gesuchten Alkohol, wurde zur Isolierung des letzteren mit Borsäure behandelt: 605 g Öl + 50 g $\text{B}(\text{OH})_3$ ergaben: 352 g nichtalkoholische Anteile mit $d_{15} = 0,899$, 45% Aldehyd (bestimmt nach der Hydroxylaminmethode). Der nach dem Abdestillieren der indifferenten Anteile aus den rückständigen Boraten durch Aufkochen mit Sodalösung regenerierte und mit Dampf abgeblasene Alkohol (250 g) stellte ein wasserhelles, ziemlich dickflüssiges Öl dar mit $\text{Sdp.}_7 = 95^\circ$ und $d_{15} = 0,940$. Wir versuchten den Alkohol über das saure Phthalat in bekannter Weise (in Benzollösung bei 125°) noch weiter zu reinigen, mußten aber feststellen, daß erhebliche Wasserabspaltung eintritt und nur der kleinere Teil reagierte. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in

der üblichen Weise. Nach sorgfältigem Ausschütteln der alkalischen Phthalatlösung wurde verseift. Der reine Alkohol zeigte folgende Eigenschaften: $\text{Sdp}_{760} = 218\text{--}219^\circ$ (ohne Zersetzung), $d_{15^\circ} = 0,9471$, $\alpha_D = \pm 0$, $n_D^{20^\circ} = 1,49269$, M.R. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}'\text{F}_2$ ber. 46,77, gef. 46,85. Diese Zahlen stimmen mit den von Verley gefundenen ziemlich gut überein, dagegen ist der Geruch nach unseren Befunden durchaus verschieden von seinen Angaben. Das Δ_1 -Dehydro-isopulegol riecht nicht nach Orangen und Bergamott, sondern besitzt einen schwachen, an Isopulegol erinnernden, minzigen Geruch.

Das Δ_1 -Dehydro-isopulegol läßt sich quantitativ in normaler Weise acetylieren. Sein Acetat zeigte $\text{Sdp}_{760} = 234$ bis 235° (ohne Zersetzung), $d_{15^\circ} = 0,9702$, $n_D^{20^\circ} = 1,47407$, V.Z. = 285 entspr. 99% $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, M.R. ber. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}''\text{O}'\text{F}_2$ = 56,01, gef. 55,90 und besitzt einen schwachen, menthylacetatartigen Geruch. Durch Rückverseifung des reinen Esters wird der Alkohol unverändert zurückgewonnen.

Der Versuch, aus dem Alkohol zur weiteren Charakterisierung ein kristallisiertes Phenylurethan herzustellen, schlug bisher fehl.

Bei der Bromtitration wurde die für zwei Doppelbindungen erwartete Menge Brom aufgenommen. In der Kälte wurden leicht 2 Mol. Salzsäure angelagert. Das Hydrochlorid ließ sich im Vakuum destillieren, blieb aber auch bei starkem Abkühlen flüssig. Beim Austausch des Cl gegen OH mit 2prozent. wäßriger Ätzkalilösung entstand ein viscoses Öl, das nach längerem Stehen Krystalle abschied. Wahrscheinlich liegt ein Trioxyterpan vor.

Die Wasserabspaltung aus dem zweifach ungesättigten Alkohol gelingt leicht, wenn man ihn mit starken Säuren (Schwefelsäure, Ameisensäure, Phthalsäure usw.) erhitzt. Am besten erfolgt sie durch Erhitzen des Alkohols mit einem Körnchen Jod. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff, durch Aboxydieren mit KMnO_4 gereinigt, ergab Cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ mit $\text{Sdp}_{760} = 175^\circ$, $d_{15^\circ} = 0,855$, $n_D^{20^\circ} = 1,48992$. p-Oxyisopropylbenzoesäure, Schmp. $156\text{--}157^\circ$.

Die Oxydation des sekundären Alkohols zum entsprechenden Keton stößt infolge der leichten Wasserabspaltung, wie zu erwarten, auf große Schwierigkeiten. Selbst wenn man sehr

vorsichtig oxydiert, z. B. nach der beim Pinocarveol¹⁾ angewandten Methode mit CrO₃ in Acetonlösung, entstanden immer nur sehr geringe Mengen nach Piperiton und Pulegon riechenden Öls. Das neue Keton bildet leicht ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes Semicarbazon vom Schmp. 198°, aus dem es sich jedoch nur unvollkommen regenerieren läßt, jedoch ist bei der Spaltung ein poleyartiger Geruch unverkennbar. Auch das Oxim war fest.

Beim Hydrieren des Alkohols mit einem Nickelkatalysator wurde die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff leicht aufgenommen. Es entstand ein stark nach Neomenthol riechendes flüssiges Mentholgemisch mit Sdp.₇₆₀ = 214 bis 218°, $d_{15}^0 = 0,9095$, $n_D^{20} = 1,46589$. Bei der Oxydation nach Beckmann wurde fast reines Isomenthon erhalten. Sdp.₇₆₀ = 210—212°, $d_{15}^0 = 0,904$, $n_D^{20} = 1,45392$, Schmelzpunkt des Semicarbazons = 212°. Versuche, um durch partielle Hydrierung zum Piperitol oder Isopulegol zu kommen, gelangen nicht.

¹⁾ Ber. 63, 1129 (1930).

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Schimmel & Co. A.-G.,
Miltitz bei Leipzig

III. Über einen neuen festen d,l-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl

Von Otto Zeitschel und Karl Todenhöfer

(Eingegangen am 6. April 1932)

Bei der Aufarbeitung der Abfallöle, die bei der Terpeneol-
darstellung aus amerikanischem Pineöl anfallen, wurden die
anwesenden Alkohole, in der Hauptsache aus schwach drehen-
dem l-Borneol und inaktivem Fenchylalkohol¹⁾ mit Schmp. 33
bis 35° bestehend, durch Überführung in ihre schwerflüchtigen
Borsäureester und Abdestillieren der nichtalkoholischen An-
teile im Vakuum abgetrennt.²⁾ Beim Verseifen der erhaltenen
Borate, das im allgemeinen durch Kochen mit soda-alkalischer
Lösung mit größter Leichtigkeit erfolgt, wurde hierbei die auf-
fällige Beobachtung gemacht, daß nach dem Ablassen der ver-
seiften Alkohole mit Dampf ein großer Teil der Borate un-
verseift als Kolbenrückstand zurückblieb. Auch nach reichlichem
Zusatz von Natronlauge erfolgte keine nennenswerte Spaltung.
Beim Erkalten des Kolbeninhalts wurde das Borat fest, und eine
Probe, aus Aceton umkrystallisiert, ergab Schmp. 119—122°.

Die Hauptmenge des von der Mutterlauge abgetrennten
und ausgewaschenen festen Borats wurde nunmehr mit alkoholi-
scher Kalilauge gekocht und so die Verseifung restlos herbei-
geführt. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation wurde
der flott übergehende, nach Fenchylalkohol riechende Alkohol
fest. Nach der Vakuumdestillation zeigte er $\alpha_D = -0,12^\circ$ in
20prozentiger alkoholischer Lösung, $[\alpha]_D = -0,60^\circ$ und den
Schmp. 31—33°.

Zur Identifizierung des so gewonnenen Fenchylalkohols
wurde er in die Phthalestersäure übergeführt und diese mehr-
mals aus Benzin-Benzol umkrystallisiert: Schmp. 169—169,5°.

¹⁾ Schimmels Ber. April 1910, 107; vgl. Chem. Zentralbl. 1910, I, 1719.

²⁾ Chem.-Ztg. 1928, 398.

Da in der zitierten Arbeit von Schimmel & Co. der Schmelzpunkt für die Phthalestersäure des d,l-Fenchols aus Pineöl zu 142—143° angegeben wird, so schien hier ein bisher noch unbekanntes Isomeres vorzuliegen, eine Annahme, die durch sein weiteres Verhalten sichergestellt wird.

Nach der Verseifung der reinen Phthalestersäure mittels alkoholischer Lauge wurde mit Dampf abgetrieben und das übergelassene reine Fenchol im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge sott unter 770 mm Druck scharf bei 201,4° und zeigte $\alpha_D = -0,04^\circ$ in 20 Prozent. alkoholischer Lösung; daraus $[\alpha]_D = -0,20^\circ$. Der Alkohol erstarrte zu einer spröden Krystallmasse ohne jede ölige Beimengung, die bei 38—39° schmolz. Er läßt sich quantitativ esterifizieren und bildet Ester, die zum Teil fest sind. Acetat: Sdp.₆ = 79°; $d_{15^\circ} = 0,9744$; $\alpha_D = -0^\circ 7'$; $n_D^{20^\circ} = 1,45602$; V.Z. = 285,6 = 100% Acetat (3 Stunden verseift). Der Ester krystallisiert beim Abkühlen. E.P. = -0,5°; spröde, steinharte Masse.

Zur Charakterisierung und Reindarstellung des neuen Alkohols ist das Formiat vorzüglich geeignet, da es ohne Schwierigkeit leicht fest zu erhalten und durch Umkrystallisieren aus wenig Leichtbenzin zu reinigen ist. Es bildet derbe, blättrige Krystalle mit Schmp. 21°; die drusenartig zusammenwachsen; E.P. +20,2° (auf +15° unterkühlt). Die weiteren Kennzahlen sind: $d_{15^\circ} = 0,996$; $\alpha_D = -0^\circ 11'$; $n_D^{20^\circ} = 1,46092$; V.Z. = 308 (2 Stunden verseift) entspr. 100% Fenchylformiat; Sdp.₇₆₀ = 207—208°. Durch alkoholische Verseifung wird das ursprüngliche Fenchol mit Schmp. 38—39° zurückgewonnen.

Das zum Vergleich hergestellte Formiat des l-Fenchols zeigte: Sdp.₆ = 77°, $d_{15^\circ} = 0,993$, $\alpha_D = -76^\circ$, V.Z. = 302,4 entspr. 98,4% Formiat. Es erstarrte erst in der Kältemischung und schmolz dann bei -13°.

Zur Identifizierung des neuen Fenchols kann auch sein Phenylurethan, zarte Nadelchen mit Schmp. 104°, herangezogen werden.

Bei der Oxydation eines über das Phthalat gereinigten Fenchols mit Beckmannscher Chromsäuremischung wurde ein Rohfenchon erhalten, das zur Entfernung von etwas unveränderten Fenchols über etwas Borsäure destilliert wurde.¹⁾

¹⁾ A. a. O.

Das reine Fenchon besaß dann folgende Eigenschaften: $Sdp_{760} = 76^\circ$, $d_{20} = 0,944$, $\alpha_D = +2,25^\circ$, $n_D^{20} = 1,46241$. — Das Oxim, nach O. Wallach¹⁾ mit Hydroxylaminchlorhydrat und Pottasche hergestellt, wurde zur Reinigung aus Chloroform-Alkohol (2:1) umkrystallisiert. Es bildet derbe, schön ausgebildete Krystalle mit Schmp. $157,5-159^\circ$ (*i*-Fenchonoxim nach Wallach, Schmp. $158-160^\circ$). Durch den Übergang des neuen Alkohols bei der Oxydation in *d,l*-Fenchon ist bewiesen, daß seine Konstitution nur durch eine andere räumliche Stellung der Hydroxylgruppe von der des bekannten Fenchylalkohols verschieden sein kann. Die geringe Drehung der verschiedenen Präparate, die sich im Fenchon am stärksten bemerkbar macht, war bisher trotz aller Reinigungsversuche nicht ganz auszuschalten.

Zum Vergleich der Kennzahlen des neuen Fenchylalkohols mit den bekannten, diene folgende kleine Tabelle:

	Schmp.	Sdp. bei 760 mm	Saures Phthalat Schmp.	Phenylurethan Schmp.	Ketonoxim Schmp.	Formiat	Beobachter
Fenchol aktiv	45 ^{*)}	201 bis 202 [°]	145 bis 145,5 [°]	82 bis 82,5 [°]	164 bis 165 [°]	fl.	Wallach, Ann. Chem. 284, 381 (1895); Bertram u. Helle, dies. Journ. [2] 61, 295 (1900)
Fenchol inaktiv	33 bis 35 ^{*)}	202 bis 203 [°]	142 bis 144 [°]	88 [°] (?)	158 bis 160 [°]	fl.	Wallach, Ann. Chem. 272, 107 (1893); Sch. & Co., Ber. April 1910, 107.
neu	38 bis 39 [°]	201,4 [°]	169 bis 169,5 [°]	104 [°]	157,5 bis 169 [°]	Schmp. 21 [°]	Zeitschel u. Todenhöfer.

Wir brachten vorstehende vorläufige Mitteilung, um uns ein ungestörtes Weiterarbeiten auf dem in Frage kommenden Fencholgebiete zu sichern. Neuere interessante Beobachtungen, auch in der aktiven Fencholreihe, sollen baldmöglichst mitgeteilt werden.

¹⁾ Ann. Chem. 272, 104 (1893).

²⁾ Nametkin u. Seliwanoff, dies. Journ. [2] 106, 25 (1923), geben den Schmelzpunkt für ein besonders gereinigtes *l*-Fenchol zu 49° an. Kenyon u. Priston, Journ. Chem. Soc. 127, 1472 (1925), konnten das aus *d*-Fenchon durch Reduktion erhaltene Fencholgemisch in ein α -Fenchol mit Schmp. 47° und ein β -Fenchol mit Schmp. $3-4^\circ$ zerlegen.

³⁾ W. Qvist, Ann. Chem. 417, 298 (1918) erhielt durch Mischen der beiden über die Oxalate gereinigten aktiven Formen den Schmelzpunkt $35,5-37^\circ$.

